ENGINEERING OF BIOMATERIA BIOMATERIALÓW VYDZIALU NZYNIERII STOWARZYSZENIA BIOMATERIALÓW MATERIALOWEJ I BIOMATERIALÓW

Number 92 Numer 92 Volume XIII Rok XIII

APRIL 2010 KWIECIEŃ 2010

ISSN 1429-7248

PUBLISHER: WYDAWCA:

Polish Society for Biomaterials in Cracow Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów w Krakowie

EDITORIAL COMMITTEE: KOMITET REDAKCYJNY:

Editor-in-Chief Redaktor naczelny Jan Chłopek

Editor Redaktor Elżbieta Pamuła

Secretary of editorial Sekretarz redakcji Design Projekt Katarzyna Trała Augustyn Powroźnik

ADDRESS OF EDITORIAL OFFICE: ADRES REDAKCJI:

AGH-UST 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland Akademia Górniczo-Hutnicza al. Mickiewicza 30/A-3 30-059 Kraków

Issue: 200 copies Nakład: 200 egz.

Scientific Publishing House AKAPIT Wydawnictwo Naukowe AKAPIT e-mail: wn@akapit.krakow.pl



BI MATERIALS

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD MIĘDZYNARODOWY KOMITET REDAKCYJNY

Iulian Antoniac UNIVERSITY POLITEHNICA OF BUCHAREST, ROMANIA Lucie Bacakova ACADEMY OF SCIENCE OF THE CZECH REPUBLIC, PRAGUE, CZECH REPUBLIC Romuald Będziński POLITECHNIKA WROCŁAWSKA / WROCŁAW UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Marta Błażewicz AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Stanisław Błażewicz AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Maria Borczuch-Łączka AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Tadeusz Cieślik ŚLĄSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF SILESIA Jan Ryszard Dąbrowski POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA / BIAŁYSTOK TECHNICAL UNIVERSITY Andrzej Górecki WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW Robert Hurt BROWN UNIVERSITY, PROVIDENCE, USA James Kirkpatrick JOHANNES GUTENBERG UNIVERSITY, MAINZ, GERMANY Wojciech Maria Kuś WARSZAWSKI UNIWERSYTET MEDYCZNY / MEDICAL UNIVERSITY OF WARSAW Małgorzata Lewandowska-Szumieł Warszawski Uniwersytet Medyczny / Medical University of Warsaw Jan Marciniak POLITECHNIKA ŚLĄSKA / SILESIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY Sergey Mikhalovsky UNIVERSITY OF BRIGHTON, GREAT BRITAIN Stanisław Mitura POLITECHNIKA ŁÓDZKA / TECHNICAL UNIVERSITY OF LODZ **Roman Pampuch** AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Stanisław Pielka AKADEMIA MEDYCZNA WE WROCŁAWIU / WROCŁAW MEDICAL UNIVERSITY Jacek Składzień UNIWERSYTET JAGIELLOŃSKI, COLLEGIUM MEDICUM, KRAKÓW / JAGIELLONIAN UNIVERSITY, COLLEGIUM MEDICUM, CRACOW Andrei V. Stanishevsky UNIVERSITY OF ALABAMA AT BIRMINGHAM, USA Anna Slósarczyk AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA, KRAKÓW / AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY, CRACOW Tadeusz Trzaska AKADEMIA WYCHOWANIA FIZYCZNEGO, POZNAŃ / UNIVERSITY SCHOOL OF PHYSICAL EDUCATION, POZNAŃ **Dimitris** Tsipas ARISTOTLE UNIVERSITY OF THESSALONIKI, GREECE

ENGINEERING OF

Wskazówki dla autorów

1. Prace do opublikowania w kwartalniku "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" przyjmowane będą wyłącznie z tłumaczeniem na język angielski. Obcokrajowców obowiązuje tylko język angielski.

2. Wszystkie nadsyłane artykuły są recenzowane*.

(*Prace nierecenzowane, w tym materiały konferencyjne, będą drukowane w numerach specjalnych pod koniec roku kalendarzowego.)

 Materiały do druku prosimy przysyłać na adres e-mail: kabe@agh.edu.pl lub Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl
 Struktura artykułu:

• TYTUŁ • Autorzy • Streszczenie (100-200 słów) • Słowa kluczowe • Wprowadzenie • Materiały i metody • Wyniki i dyskusja • Wnioski • Podziękowania • Piśmiennictwo

5. Materiały ilustracyjne powinny znajdować się poza tekstem w oddzielnych plikach. Rozdzielczość rysunków min. 300 dpi. Wszystkie rysunki i wykresy powinny być czarnobiałe lub w odcieniach szarości i ponumerowane cyframi arabskimi. W tekście należy umieścić odnośniki do rysunków i tabel. W tabelach i na wykresach należy umieścić opisy polskie i angielskie. W dodatkowym dokumencie należy zamieścić spis tabel i rysunków (po polsku i angielsku).

 Na końcu artykułu należy podać wykaz piśmiennictwa w kolejności cytowania w tekście i kolejno ponumerowany.

7. Redakcja zastrzega sobie prawo wprowadzenia do opracowań autorskich zmian terminologicznych, poprawek redakcyjnych, stylistycznych, w celu dostosowania artykułu do norm przyjętych w naszym czasopiśmie. Zmiany i uzupełnienia merytoryczne będą dokonywane w uzgodnieniu z autorem. 8. Opinia lub uwagi recenzenta będą przekazywane Autorowi do ustosunkowania się. Nie dostarczenie poprawionego artykułu w terminie oznacza rezygnację Autora z publikacji pracy w naszym czasopiśmie.

9. Za publikację artykułów redakcja nie płaci honorarium autorskiego.

10. Adres redakcji:

Czasopismo

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki al. Mickiewicza 30/A-3, 30-059 Kraków

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl, Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl, www.biomat.krakow.pl

Warunki prenumeraty

Zamówienie na prenumeratę prosimy przesyłać na adres: apowroz@agh.edu.pl, tel/fax: (48 12) 617 45 41 Konto: Polskie Stowarzyszenie Biomateriałów

30-059 Kraków, al. Mickiewicza 30/A-3 Bank Śląski S.A. O/Kraków, nr rachunku 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001 Opłaty: Cena 1 numeru wynosi 20 PLN

Instructions for authors

1. Papers for publication in quarterly magazine "Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" should be written in English.

2. All articles are reviewed*.

(* Non-reviewed articles, including conference materials, will be printed in special issues at the end of the year.)

3. Manuscripts should be submitted to Editor's Office by e-mail to kabe@agh.edu.pl, or Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl

4. A manuscript should be organized in the following order:

• TITLE • Authors and affiliations • Abstract (100-200 words)

Keywords (4-6) • Introduction • Materials and methods • Results and Discussions • Conclusions • Acknowledgements • References

5. Authors' full names and affiliations with postal addresses should be given. If authors have different affiliations use superscripts 1,2...

6. All illustrations, figures, tables, graphs etc. preferably in black and white or grey scale should be presented in separate electronic files (format .jpg, .gif., .tiff, .bmp) and not incorporated into the Word document. High-resolution figures are required for publication, at least 300 dpi. All figures must be numbered in the order in which they appear in the paper and captioned below. They should be referenced in the text. The captions of all figures should be submitted on a separate sheet.

7. References should be listed at the end of the article. Number the references consecutively in the order in which they are first mentioned in the text.

8. Opinion or notes of reviewers will be transferred to the author. If the corrected article will not be supplied on time, it means that the author has resigned from publication of work in our magazine.

9. Editorial does not pay author honorarium for publication of article.

10. Papers will not be considered for publication until all the requirements will be fulfilled.

11. Manuscripts should be submitted for publication to:

Journal

"Engineering of Biomaterials / Inżynieria Biomateriałów" AGH University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics 30/A-3, Mickiewicz Av., 30-059 Cracow, Poland

tel. (48 12) 617 25 03, 617 22 38 tel./fax: (48 12) 617 45 41 e-mail: chlopek@agh.edu.pl, kabe@agh.edu.pl Augustyn.Powroznik@agh.edu.pl www.biomat.krakow.pl

Subscription terms

Subscription rates: Cost of one number: 20 PLN Payment should be made to: Polish Society for Biomaterials 30/A3, Mickiewicz Av. 30-059 Cracow, Poland Bank Slaski S.A. O/Krakow account no. 63 1050 1445 1000 0012 0085 6001



14-17 October 2010 Hotel "Perla Poludnia", Rytro

MEDICINE

http://galaxy.uci.agh.edu.pl/~apowroz/biomat/









SPIS TREŚCI

CONTENTS

Ca-DEFICIENT HYDROXYAPATITE SCAFFOLDS FROM INJECTABLE CALCIUM PHOSPHATE/ CHITOSAN CEMENTS I. RAJZER, O. CASTANO, E. ENGEL, J. A. PLANELL	2	Ca-DEFICIENT HYDROXYAPATITE SCAFFOLDS FROM INJECTABLE CALCIUM PHOSPHATE/ CHITOSAN CEMENTS I. RAJZER, O. CASTANO, E. ENGEL, J. A. PLANELL	2
WETTABILITY OF POLY(ESTER-ETHER)S FOR TISSUE ENGINEERING A. Kozłowska, A. Piegat, M. El Fray, D. Kubies, E. Chanova, O. Pop-Georgievski, F. Rypacek	5	WETTABILITY OF POLY(ESTER-ETHER)S FOR TISSUE ENGINEERING A. Kozłowska, A. Piegat, M. El Fray, D. Kubies, E. Chanova, O. Pop-Georgievski, F. Rypacek	5
PREPARATION OF FIBRIN NETWORKS ON POLYMERS CONTAINING NANO-FILLER A. Kozłowska, A. Piegat, J. Skrobot, D. Strzałkowska, M. El Fray, D. Kubies, T. Riedel, O. Pop-Georgievski, F. Rypacek	, 8	PREPARATION OF FIBRIN NETWORKS ON POLYMERS CONTAINING NANO-FILLER A. Kozłowska, A. Piegat, J. Skrobot, D. Strzałkowska, M. El Fray, D. Kubies, T. Riedel, O. Pop-Georgievski, F. Rypacek	, 8
BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH SPIŁ NYCH BIOMATERIAŁÓW NA BAZIE TYTANU P. Deptuła, J. R. Dąbrowski, B. Hościło	ека- 11	INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES SINTERED TITANIUM-BASED BIOMATERIALS P. Deptuła, J. R. Dąbrowski, B. Hościło	of 11
OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH NOWYCH STOPÓW TYTANOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ METALURGII PROSZKÓW E. Kulesza, M. Grądzka-Dahlke, J. R. Dąbrowski	14	ANALYSIS OF SELECTED PERFORMANCE PROPERTIES OF THE NEW TITANIUM ALLOYS PREPARED BY POWDER METALLURGY METHOD E. Kulesza, M. Grądzka-Dahlke, J. R. Dąbrowski	14
WPŁYW STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH NA WZROST ORIENTOWANYCH NANORUREK TLENKOWYCH NA POWIERZCHNI STOPU TYTANOWEGO TI-6AI-7Nb A. Kaczmarek, I. Głazowska, E. Krasicka-Cydzik	18	FLUORIDE CONCENTRATION EFFECT ON THE ANODIC GROWTH OF SELF ALIGNED OXIDE NANOTUBE ARRAY ON TI-6AI-7Nb A. Kaczmarek, I. Głazowska, E. Krasicka-Cydzik	18
PORÓWNANIE POWŁOK HA OTRZYMANYCH W METODZIE HYDROTERMALNEJ Z ROZTWORU ZAWIERAJĄCEGO EDTA-Ca ²⁺ -PO ₄ ³⁻ LUB ROZTWORU HANKA NA CZYSTYM TI I TI IMPLANTOWANYM JONAMI Ca A. Strzała, B. Petelenz, J. Kwiatkowska, B. Rajchel	24	COMPARISON OF HA COATINGS OBTAINED BY HYDROTHERMAL METHOD USING EDTA-Ca ²⁺ -PO ₄ ³⁻ SOLUTION OR HANK'S SOLUTION ON PURE TI AND ON TI IMPLANTED WITH Ca IONS A. STRZAŁA, B. PETELENZ, J. KWIATKOWSKA, B. RAJCHEL	24
WPŁYW NANOCZĄSTEK NA WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE POWIERZCHNI MATERIAŁU E. Sołtysiak, M. Błażewicz	30	INFLUENCE OF NANOPARTICLES ON PHYSICAL AND CHEMICAL SURFACE MATERIAL PROPERTIES E. Soltysiak, M. Błażewicz	30

1

Streszczane w Applied Mechanics Reviews Abstracted in Applied Mechanics Reviews Wydanie dofinansowane przez Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego Edition financed by the Minister of Science and Higher Education

Ca-DEFICIENT HYDROXYAPATITE SCAFFOLDS FROM INJECTABLE **CALCIUM PHOSPHATE/CHITOSAN** CEMENTS

IZABELLA RAJZER^{1,2*}, OSCAR CASTANO^{1,3}, ELISABETH ENGEL^{1,3}, JOSEP A. PLANELL^{1,3}

¹ IBEC, INSTITUTE FOR BIOENGINEERING OF CATALONIA, BIOMATERIALS, IMPLANTS AND TISSUE ENGINEERING DIVISION, BARCELONA, SPAIN

² ATH, UNIVERSITY OF BIELSKO-BIALA,

FACULTY OF MATERIALS AND ENVIRONMENTAL SCIENCES, INSTITUTE OF TEXTILE ENGINEERING AND POLYMER MATERIALS,

DEPARTMENT OF POLYMER MATERIALS,

WILLOWA 2, 43-309 BIELSKO-BIAŁA, POLAND

³NETWORKING RESEARCH CENTRE ON BIOENGINEERING,

BIOMATERIALS AND NANOMEDICINE (CIBER-BBN)

* E-MAIL: IRAJZER@ATH.BIELSKO.PL

Abstract

2

Calcium phosphate cement (CPC) has been successfully used in bone tissue regeneration for many years. However, poor mechanical properties and low biodegradation rate limit any further applications. R-cement has a higher solubility than conventional CPC and its reaction products (CDHA) are similar to the mineral phase of bone.

In this work we have developed new CPC composition which consists of a mix of cement R, glycerol as a liquid phase carrier and a biodegradable hydrogel (chitosan) which acts as a binder and was incorporated into R-cement to strengthen this biomaterial. The cement past was found to be stable in a syringe (even after two month of storage in the freezer) and hardened only after being exposed to biological fluids.

Keywords: calcium phosphate cement, injectability, chitosan

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 2-4]

Introduction

Calcium phosphate cement (CPC) can be molded or injected to form a scaffold in situ, it has excellent osteoconductivity, and can be resorbed and replaced by new bone [1]. Because of the apatitic nature of the set cement, it is highly compatible with soft and hard tissues [2]. The advantages an injectable CPC cement include: shortening the surgical operation time, minimizing the invasive surgery, reducing postoperative pain and scar size, achieving rapid recovery, reducing cost [3]. For implantation of CPC many surgeons want a material which after implantation in bone is completely resorpted within the shortest possible time, at least when this resorption is compensated by the growth of the new bone [4]. Although most of calcium phosphate cements are more resorbable than sintered hydroxyapatite ceramics, they still show relatively slow resorption kinetics and in many cases the cement remains stable in the implanted site during years. K, Na, Ca - Phosphate (cement R) has a higher solubility than conventional CPC and its reaction products are similar to the mineral phase of bone (CDHA). However, pure mechanical properties limit any further applications.

The biopolymer chitosan was incorporated into R-cement to strengthen this biomaterial. Chitosan and its derivatives are natural biopolymers that are elastomeric, biocompatible and resorbable [5]. Chitosan incorporated into CPC, can yield higher flexural strength, toughness, and strainto-failure [6]. In this work a cement R/chitosan blend was developed with the advantage of being moldable (the CPC paste intimately adapts to the bone cavity) and capable of in situ setting to form calcium deficient hydroxyapatite (CDHA) under physiologic conditions (in an aqueous environment at body temperature).

Materials and methods

R-cement was prepared by mixing two powders: $(Ca_2KNa(PO_4)_2)$ and $(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ as a catalyst in the correct stoichiometric ratio. As a liquid phase we have used a gel mixture of dehydrated glycerol and chitosan prepared by dissolution of the chitosan powder in glycerol under constant stirring during few hours. The optimum required quantity of the polymer in the formulation was chosen by estimating the improvement in cohesion and injectable properties of the paste. The powder and liquid were manually mixed with a spatula to form a cohesive past that was filled into a stainless steel mold of 10 mm diameter and 3 mm deep and immersed in a Ringer's solution. The time measured from the powder-liquid mixing to the time after which the cement paste reached a point of stiffness where it becomes unworkable, was used as the setting time for the specimen.

In order to determine the stability of the paste after two months, syringes with and without chitosan paste compositions were stored in the freezer at -18°C.

Injectability tests were performed at a constant injection speed of 15 mm/min using a MTS 858 BIONIX. The injectability was reported as a weight loss percentage between the cement extruded from the syringe and the cement remained inside the syringe. XRD analysis (Bragg-Brentano PANalytical X'Pert PRO MPD) was used to examine the effect of chitosan on the R cement conversion to hydroxyapatite. To evaluate the compressive strength of the cement, the paste was moulded into cylinders (6 mm in diameter, 12 mm in length). Then the samples were incubated in Ringer's solution for 6 hours, 1, 3, 7 and 14 days and then, compressive strength was measured, using a universal material testing machine (Adamel Lhomargy, DY 32/34). Each measurement was repeated five times. The compressive strength was calculated by using the fracture load divided by specimen's cross-section area. Immediately after the samples had been tested in compression, water of specimens was eliminated by dipping them in acetone and then dried in an oven at 60°C to stop hydrolysis reaction. The microstructural development was investigated by scanning electron microscopy (SEM Jeol JSM 6400) on the broken surfaces of specimens previously tested in compression.

Results and Discussions

Cement setting time is listed in TABLE 1. R cement with water had a relatively slow setting time. The setting time increased with the presence of glycerol reaching 50 min. The samples stored in the freezer for two months showed a significantly lower setting time of 29-32 min. The addition of chitosan into the cement composition had minimal increase in the initial setting time of samples after storage in the freezer.

Injectability tests were performed on time zero samples as well as on the samples after two month of storage in the freezer. The injection force is presented in FIG. 1.

TABLE 1. R-cement setting time for time-zero and two-month samples.

	Time-zero	samples	Two-month samples		
	Initial time	Final time	Initial time	Final time	
CR/water	<10 min.	16-20 min.			
CR/glycerol	<50 min.	4.00 h	<29 min.	3.30 h	
Cr/glycerol/ chitosan	<50 min.	4.00 h	<32 min.	3.30 h	



FIG. 1. Injection force vs. syringe displacement for R-cement and R-cement/chitosan pastes before and after storage in the freezer.

Typical curves for injectable paste are shown for both: time zero samples and two-month samples. However, a small difference is observed in the applied force in the second case, which is about 20 N higher. Probably, it is due to the small reaction with water from ambient from the residual impurity of glycerol. It is not significant and the blend can be easily injected anyway. The cement was extruded and a maximum force of 100 N was achieved, because higher forces may not be practical in manual injection during surgery. The percentage of extruded paste was determined as the mass of the paste that could be extruded from the syringe divided by the original mass of the paste inside the syringe, which was about 96% for both CR/glycerol and CR/glycerol/chitosan samples.

FIG. 2 presents the X-ray diffraction patterns of the cements. After 1 day of immersion, characteristic peaks of CSPP were still present. After 7 days CSPP's peaks disappeared, and peaks around $2\Box = 26^{\circ}$ and 32° attributable to hydroxyapatite were observed, suggesting the totally convertion of R cement into CDHA. Basically, both types of R-cement (CR/glycerol and CR/glycerol/chitosan) showed the same XRD pattern before and after two month stored in the freezer.

The effects of chitosan on mechanical properties of the R cement after different immersion times in Ringer's solution are shown in FIG. 3a. For CR/glycerol/chitosan the maximum compressive strength was attained after 3 days of immersion, while the highest value of compressive strength was observed after 1 day for time-zero samples and after 3 days for samples which were stored in the freezer (FIG. 3b). The addition of chitosan seemed to increase the compressive strength of the cement after storage in Ringer's solution for 14 days.



FIG. 2. The X-ray diffraction spectrum of the (a) R cement/glycerol and R cement/glycerol/chitosan (b) samples after different times (1, 3, 7 and 14 days) of immersion in Ringer's solution. (a-b) time-zero samples, (b-c) samples after two month of storage in the freezer.

3



FIG. 3. Mechanical properties of (a) time zero samples after different times (6h, 1, 3, 7 and 14 days) of immersion in Ringer's solution and (b) samples after two-month of storage in the freezer.

Typical scanning electron microscopic pictures of the fractured surfaces are shown in FIG. 4. It can be seen that granular crystals appeared on the surface of specimens soaked in Ringer's solution for three days. In both cases SEM micrographs show the formation of nanosized hydroxyapatite crystals in flowery-like morphologies. There were no significant changes in the morphology of R-cement before and after two-months storage in the freeze.

Conclusions

The cement setting is the result of a dissolution and precipitation process, and the entanglement of the precipitated crystals is responsible for cement hardening [7]. The set samples consisted of calcium deficient hydroxyapatite (CDHA), as determined by X-Ray diffraction, where no compositional change was produced by the chitosan addition. XRD results showed no difference between R cement before and after two month of storage in the freezer. R cement/glycerol/chitosan blends were produce with good injectability and cement setting features in a physiological fluid. R cement paste composition was developed to shorten the surgical time by avoiding the one-side powder-liquid mixing and to improve the cement mechanical properties (addition of chitosan). The addition of chitosan seemed to increase the compressive strength of R cement after 2 weeks of immersion in Ringer's solution but further studies are needed to investigate the long term resorption rate of R cement/chitosan blend.

Acknowledgments

This work was supported by the Spanish Ministry of Education and Science, project "ESTANCIAS DE JOVENES DOCTORES EXTRANJEROS EN UNIVERSIDADES PUB-LICAS Y CENTROS DE INVESTIGACION ESPANOLES" 2007-2008. O. Castano also acknowledges the MICINN for the Ramon y Cajal contract.



FIG. 4. SEM micrographs of R cement scaffold: (a-b) time zero samples; (c-d) two-month samples.

References

[1] J. L. Moreau, H. H. K. Xu. Mesenchymal stem cell proliferation and differentiation on an injectable calcium phosphate – Chitosan composite scaffold. Biomaterials 2009; 30: 2675-2682.

[2] S. Takagi et al. Rapid-hardering calcium phosphate cement composition. Patent US7294187, 2007.

[3] H. H. K. Xu, M.D. Weir, C. G. Simon. Injectable and strong nano-apatite scaffolds for cell/growth factor delivery and bone regeneration. Dental Materials 2008; 24: 1212-1222.

[4] F.C.M. Driessens et al. The Ca/P range of nanoapatitic calcium phosphate cements. Biomaterials 2002; 23: 4011-4017.

[5] R. A. A. Muzzarelli, G. Biagini, M. Bellardini, L. Simonelli, C. Castaldini, G. Fraatto. Osteoconduction exerted by methylpyrolidinone chitosan in dental surgery. Biomaterials 1993; 14: 39-43.
[6] H. H. K. Xu, C. G. Simon. Fast setting calcium phosphatechitosan scaffold: mechanical properties and biocompatibility. Biomaterials 2005; 26: 1337-48.

[7] M.P. Ginebra et al. Setting Reaction and Hardening of an Apatitic Calcium Phosphate Cement. J Dent Res 1997; 76(4): 905-912.

WETTABILITY OF POLY(ESTER-ETHER)S FOR TISSUE ENGINEERING

Agnieszka Kozłowska^{1*}, Agnieszka Piegat¹, Mirosława El Fray¹, Dana Kubies², Eliska Chanova², Ognen Pop-Georgievski², Frantisek Rypacek²

¹ West Pomeranian University of Technology, Polymer Institute, Department of Biomaterial and Microbiological Technologies Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin, Poland ² Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic Heyrovskeho sq.2, Praque 6, 162 06, Czech Republic * E-MAIL: Agak@zut.edu.pl

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 5-7]

Introduction

Wettability or wetting is a process when a liquid spreads on a solid substrate or material. Wettability can be estimated by determining the contact angle or calculating the spreading coefficient. Wetting or spreading of a liquid on a solid surface or material depends on the solid surface properties as well as the liquid used. Therefore, by manipulating the properties of surfaces one can optimize the function or performance of a solid surface or material for the purpose of interest. Likewise, if modifying the solid surface properties is not an option, one can manipulate the properties of the liquid of interest to achieve the desired wetting conditions [1].

Polyesters and their modifications are widely used for biomedical applications such as drug delivery systems and resorbable implants. The degradation kinetic of these biopolymers can be tailored by the introduction of functional groups in their backbone, leading to a modification of their morphology and hydrophilicity [2].

The shortage of tissues and organs for transplantation has led to the rapid development of tissue engineering as an alternative. Tissue engineering aims at replacing or facilitating the regrowth of damaged or diseased tissues by applying a combination of biomaterials, cells and bioactive molecules. Certain tissues in the body contain cells capable for initiating regeneration or repair after injury. The regeneration potential varies among different cell types and depends on the nature of the injury or disease. Tissues undergoing constant renewing are capable for a complete regrowth, however this ability depends on a variety of factors such as injury size and cause and the person's age. Other tissue types such as heart muscle and central nerves lack regeneration ability in the adult. For these tissue types, stem cell biology offers the potential to grow tissue by following a developmental pathway [3].

The development of new materials for a biomedical field requires different polymer systems characterized by a combination of specific physico–chemical, mechanical, processing and biological properties. The interesting group of biodegradable and biocompatible polyesters are materials containing oligo(butylene succinate) segments and sequences of a dimmerized fatty acid (saturated dilinoleic acid - DLA) [4]. When appropriately modified with poly(ethylene glycol) (PEG), they can form terpolymers of the increased hydrophilicty and the controlled degradation time.

In presented work, we report on the comparison of different methods used for determining the wettability of multiblock poly(ester-ether)s containing PEG of 1000 g/mol.

.

Experimental part

The materials were prepared by a polycondesation reaction [4] in the presence of vitamin E (α -tocopherol, VE) as a thermal stabilizer [5] (TABLE 1).

Polymer composition	Content of poly(butylene succinate) PBS (wt.%)	Content of dimmerized fatty acid DLA (wt.%)	Content of poly(ethylene glycol) PEG (wt.%)
PBS/DLA	50	50	0
PBS/DLA/PEG	50	25	25
PBS/PEG	50	0	50

The wettability of the prepared polymer surfaces was characterized by contact angle (CA) measurements. The water/air contact angles were determined by a sessile drop in a static or a dynamic mode (needle in sessile drop) using the Contact Angle Measuring System OCA_20 (Dataphysics, Germany) and using a dynamic Wilhelmy plate method (Tensiometer K12, Kruss Germany).

The samples for the optical methods were prepared by the spin casting from 1 % wt. polymer solutions in chloroform on the glass slides in dust–free laminar-flow box at a constant temperature 25°C. The static contact angle was measured by a contact angle goniometer using an optical subsystem to capture the profile of a pure liquid on a solid substrate (a sessile drop method). The angle formed between the liquid/solid interface and the liquid/vapor interface is the contact angle.

The dynamic measurements were conducted using a computer-controlled motor-driven syringe to pump water steadily into and from the sessile drop leading to an increase or decrease in drop volume, and hence the three-phase contact radius. The water drop volume was increased and decreased by 10ul with dosage rate 0.5ul/s. thus at ~0.4mm/s velocity of three-phase contact line. A sequence of pictures of the growing and diminishing drop was recorded by computer-controlled camera. Each image was analyzed by ADSA-P ("automated axisymmetric drop shape analysis-profile") using an ellipse fitting calculation for the PBS/DLA and PBS/DLA/PEG samples and using a circle fitting calculation for the PBS/PEG samples. The measurements were repeated at least with three drops on different places of each substrate, and the minimum number of substrates of each type was three. The water/air contact angle was calculated as an average from all measurements and the standard deviation was determined (based on at least 9 independent measurements).

The test by Wilhelmy plate method was carried on the polymer foils (15x20 mm). This method is suitable for calculating an average advancing and receding contact angles on solids. Both sides of the solid must have the same properties. The wetting force on the solid is measured as the solid is immersed in or withdrawn from a liquid of known surface tension. When the sample is immersed, the buoyancy force increases with the volume of the immersed sample and the resulting force provides the advancing CA (θ_A). When the sample comes up from the liquid, the resulting force provides the receding CA (θ_R).



FIG. 1. Water/air contact angles measured by the optical method in dynamic conditions.



FIG. 2. Water/air contact angles measured by the dynamic Wilhelmy plate method.

Results

6

The contact angle measurement is an easy, an inexpensive and a fast method of the surface or the processes characterization. Since biomaterials are used in an aqueous environment, these methods are very suitable for the characterization of the biomaterial-water interface. The most widely used methods are: drop sessile methods (a contact angle goniometry (optical detection), a measurement of the drop diameters) and a tensiometric method - the Wilhelmy plate method.

Results of the wettability measurements obtained from dynamic CA measurements are presented in FIGURES 1 and 2. The PBS/DLA sample exhibits the most hydrophobic surface (the highest observed values of θ_A and θ_R) compared to other groups. The PBS/DLA/PEG sample with 25 % wt. of polyether shows similarity to PBS/DLA in terms of θ_A . However, θ_R is significantly lower than that of PBS/DLA what indicates the presence of the hydrophilic PEG component on this surface. In the case of the PBS/PEG surface with 50 % wt. of polyether, both advancing and receding contact angles were significantly lower compared to two previous polymers. This phenomenon indicates that this material contains a significant portion of the hydrophilic polyether component affecting the decrease in both contact angle values.

The results obtained from both dynamic methods are comparable, what makes possible to conclude, that the surfaces of model spin-cast films can be used in studies where pressed polymer foils cannot be applied (e.g. protein adsorption studies). The static optical method demonstrated a similar trend in the decreasing of the overall surface wettability (the value θ) with the increasing content of the hydrophilic polyether component as observed by dynamic methods, too. The results together with the images of observed drops are presented in the TABLE 2. However, it is worth to point out, that in the case of the PBS/DLA/PEG surface, the obtained overall value of θ does not reflect the presence of the hydrophilic PEG domains on the surface, as it can be concluded from a decrease in θ_R determined by dynamic CA measurements.

Polymer	θ	Drop shape
PBS/DLA	90 ± 1	
PBS/DLA/ PEG	81 ± 1	
PBS/PEG	57 ± 1	

TABLE 2. Static contact angles and representativedrops.

Additionally, the changes of the contact angle with time for the PBS/PEG surfaces with the highest content of the hydrophilic polyether are shown in FIGURES 3 and 4. The decrease in the observed θ with the prolonged dropletsample contact time shows the strong interaction of water with the hydrophilic domains present on the surface.

Acknowledgements

This research was carried out in the framework Scientific and technological international cooperation joint project between Poland and Czech Republic for the years 2008-2009: "Biodegradable polymer materials for tissue engineering".



FIG. 3. The changes of the contact angle vs. time for the PBS/PEG surface.

References

[1] Wilson, D.J.; Pond, R.C.; Williams, R.L.: Interface Science 2000, 8, 389.

[2] Zinck P.: Rev Environ Sci Biotechnol 2009, 8, 231.

[3] Domb A., Mikos A. G.: Advanced Drug Delivery Reviews 2007,59, 185.

[4] Kozlowska A., Gromadzki D., Štěpánek P., El Fray M., Fibres & Textiles in Eastern Europe 2008, 6, 85.

[5] Al-Malaika S. Polym Polym Compos 2000, 8, 537.



••••••

PREPARATION OF FIBRIN NETWORKS ON POLYMERS CONTAINING NANO-FILLER

Agnieszka Kozłowska¹, Agnieszka Piegat¹, Jędrzej Skrobot¹, Dagmara Strzałkowska¹, Mirosława El Fray¹, Dana Kubies², Tomas Riedel², Ognen Pop-Georgievski², Frantisek Rypacek²

¹WEST POMERANIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, POLYMER INSTITUTE, DEPARTMENT OF BIOMATERIAL AND MICROBIOLOGICAL TECHNOLOGIES PUŁASKIEGO 10, 70-322 SZCZECIN, POLAND E-MAIL: AGAK@ZUT.EDU.PL ² INSTITUTE OF MACROMOLECULAR CHEMISTRY, ACADEMY OF SCIENCES OF THE CZECH REPUBLIC HEYROVSKEHO SQ.2, PRAQUE 6, 162 06, CZECH REPUBLIC E-MAIL: KUBIES@IMC.CAS.CZ

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 8-10]

Introduction

The modification of the biomaterial surface can be realized by different methods, e.g.: using of hydrophilic/ hydrophobic monomers, that influence the chemical character of the polymer surface, by an addition of micro- and nanofillers to differentiate micro- and nanoroughness, as well as by obtaining porous structure, that supports the cell adhesion and mimic the natural tissue architecture [1]. All these modifications influence other stage of implant-tissue interactions and different part of the compatibility process.

It is recognized, that wettability, the chemical composition and the surface roughness strongly influence the protein absorption process that affect biological response and determine the implant tolerance. These specific interactions occur at the atomic level, in a very thin interface of less than 1nm in thickness [2], but determine the cell behavior and the recognition of the polymer or other biomaterial surfaces.

In previous work, we presented the influence of titanium dioxide (TiO_2) in the poly(ethylene terephthalate)/dilinoleic acid (PET/DLA) copolymer matrix on selected surface properties. At very low concentration (0.2 and 0.4 wt%), the nanofiller strongly influenced roughness and micro- and nanotopography of the materials [3,4], what resulted in better adhesion and spreading of the cells in comparison to the unmodified material.

In this work we present the effect of two different nanofillers, namely TiO_2 and CeO_2 on the surface wettability and the results of preliminary studies on preparation of fibrin networks on the prepared surfaces. Both of these oxides are tested for biomedical applications and the examination of their influence on protein-surface interaction will be helpful in interpretation of in vitro and in vivo tests.

Experimental part

Nanocomposites were synthesized by in-situ polycondensation in the presence of TiO_2 or CeO₂ at two different concentrations, i.e. 0.2 and 0.4 wt%. The obtained copolymer of poly(ethylene terephthalate) as hard segments (30 wt%) and dilinoleic acid as a component of soft segments (FIG. 1) and the nanocomposites were investigated to evaluate the surface wettability and the protein adsorption.

FIG. 1. The chemical structure of the PET/DLA copolymer.

The water/air contact angle was determined by a sessile drop under static conditions using the Contact Angle Measuring System OCA_20 (Dataphysics, Germany). The samples were prepared by spin-casting from 1% wt. solution of polymers in chloroform on silanized glass substrates in dust-free chamber at constant temperature 25°C. The measurements were performed for 3 samples with five measurement points.

The dynamic Wilhelmy plate method (Tensiometer K12, Kruss Germany) was carried on polymer foils (15x20 mm). This method is suitable for calculating the average advancing (θ_{a}) and receding (θ_{B}) contact angles (CA) on solids.

The surface plasmon resonance (SPR) instrument based on the Kretschmann geometry of the attenuated total reflection (ATR) method and spectral investigation of SPR conditions was manufactured in the Institute of Radio Engineering and Electronics, AS CR, Prague [6]. The thin PET/DLA film (without the nanofiller, thickness of 20 nm) was prepared by spin casting from 1% wt. solution of the polymer in chloroform on sensing chips (SF₂ glass slides coated by chromium layer (thickness of 2 nm) followed by a gold layer (thickness: 50 nm) prepared by deposition in vacuum). The chip with the polymer film was fixed in a fourchannel flow cell and the protein solutions (blood plasma, human serum albumin (HSA), immunoglobulin G (IgG)) were pumped through the flow cell at a constant flow rate with a peristaltic pump. The observed shifts in the resonant wavelength, i.e. λ_{res} , reflected changes in refractive index of the medium at the sensor surface within penetration depth of the SPR evanescent wave due to the attachment of proteins to the chip surface (an increase or decrease in the mass of immobilized proteins increases or decreases kres, respectively) [7].

The polymer films for the protein modification were prepared by spin casting on the silanized round-shaped glass slides. The thin fibrin network on the thin polymer supports was prepared according to [7]. Briefly, the fibrinogen solution (20 mg/ml) was adsorbed on the surface and than treated with thrombin (2.5 U/ml). Finally, a new solution of fibrinogen (200 mg/ml) containing antithrombin (0.5 U/ml) and heparin (60 mg/ml) was added. After two hours of incubation, a well defined fibrin network was formed on the surface.

Results

As it was mentioned above, the presence of the nanofiller increases the polymer surface roughness in the case of the composites containing $TiO_2[3]$. Despite of hydrophilic character of titanium dioxide, the changes in static contact angles are not significant (FIG. 2). This is probably connected with the fact that after solvent casting of films, titanium dioxide nanoparticles are covered by a thin layer of relatively hydrophobic polymer matrix. This behavior is in a line with our previous work [8], where we demonstrated that TiO_2 significantly affects the bulk properties of PET/DLA nanocomposites what was verified by increase in mechanical properties of TiO_2 -containing materials.



FIG. 2. Static contact angles of PET/DLA copolymer spin-cast films with a different concentration of TiO_2 and CeO_2 nanofillers.

A slight difference is also observed for the advancing and receding contact angles obtained by dynamic measurements (FIG. 3). The addition of TiO₂ or CeO₂ nanofillers results in negligible decrease in advancing and receding contact angles, what confirms observations from the static method. The most significant effect of the nanofiller on the increase in wettability (largest decrease in advanced and receding contact angles) is observed for the sample with 0.4 wt% of CeO₂ (FIG. 3b).



FIG. 3. The advancing (θ_A) and receding (θ_R) contact angles of PET/DLA copolymer follies with TiO₂ (a) and CeO₂ (b) nanofiller.



FIG. 4. The SPR monitoring of the growth of the protein layer (Blood plasma, human serum albumin (HSA), immunoglubulinG (IgG) on the PET/DLA copolymer film.

The results of SPR analysis (FIG. 4) showed that tested proteins (blood plasma, HSA, IgG) adsorbed very fast on the PET/DLA copolymer surface and that this adsorption was irreversible.

SEM micrographs presented in FIG. 5 a-c clearly show the fibrin network adhered on the PET/DLA polymer and their nanocomposite surfaces. It can be noticed that fibrin network is more dense and thicker for materials containing nanoparticles, i.e 0.4 wt% TiO_2 (FIG. 5b) and 0.4 wt% CeO_2 (FIG. 5c) as compared to the neat material (FIG. 5a).

Conclusions

Thin films of PET/DLA copolymer and their nanocomposites were prepared by spin coating and the surface wetteability was tested by static and dynamic methods. The results of water conatact angle measuremens did not reveal noticable differences in wettability for the neat copolymer and their nanocomposites what can be axplained that relatively hydrophilic titanium oxide and cerium oxide nanoparticles could be covered by a thin film of a hydrophobic polymer matrix during sample preparation. However, the presence of nanoparticles, and in consequences, higher nanoroughness, significantly affected the ability to fibrin network formation after short time.

Acknowledgements

This research was carried out in the framework: Scientific and technological international cooperation joint project between Poland and Czech Republic for the years 2008-2009: "Biodegradable polymer materials for tissue engineering".



FIG. 5. SEM analysis of the fibrin network on: a) neat PET/DLA, b) PET/DLA 0.4 wt% TiO₂, c) PET/DLA 0.4 wt% CeO₂, d) PET/DLA 0.4 wt% TiO₂ without fibrin network.

References

[1] Roach P., Eglin D., Rohde K., Perry C.C.: J Mater Sci: mater Med 2007, 18, 1263.

[2] Reis R.L., San Román J., Biodegradable systems in tissue engineering and regenerative medicine 2005,CRC Press 399.
[3] Piegat A., El Fray M., Jawad H., Chen O.Z., Boccaccini A.R.,:

Adv App Ceramics 2008, 107, 287. [4] Piegat A., El Fray M.,: Engineering of Biomaterials 2009,

[4] Piegat A., El Fray M., Engineering of Biomaterials 2009.89-91, 256.

[5] El Fray M., Boccaccini A.R., Materials Letters 2005, 59, 2300.
[6] Homola J., Dosta'lek J., Chen S., Rasooly A., Jiang S., Yee S.: Int J Food Microbiol 2002; 75; 61.

[7] Riedel T., Brynda E., Dyr J.E., Houska M.: J Biomed Mater Res A 2009, 88(2), 437.

[8] Piegat A., El Fray M., Proceedings of the International Conference "(Bio)degradable polymers from renewable resources", Vienna, 18-21 November 2007, p. 93-99.

•••••

BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH SPIEKANYCH BIOMATERIAŁÓW NA BAZIE TYTANU

PIOTR DEPTUŁA, JAN R. DĄBROWSKI*, BOGUSŁAW HOŚCIŁO

POLITECHNIKA BIAŁOSTOCKA, WIEJSKA 45C, 15-351 BIAŁYSTOK * E MAIL: JRD@PB.EDU.PL

Streszczenie

Przy wykorzystaniu metod metalurgii proszków otrzymano szereg materiałów spiekanych na bazie tytanu – potencjalnych biomateriałów, bez toksycznych dodatków glinu i wanadu. Wykonano badania właściwości mechanicznych otrzymanych materiałów. Badano stopy tytanu: Ti-15Mo-2,8Nb i Ti-7,5Mo-2Fe oraz materiały kompozytowe na bazie tytanu z dodatkami 10% grafitu. Wyniki badań wytrzymałościowych wskazują, że otrzymane biomateriały charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Materiały posiadają odpowiednią wytrzymałość na ściskanie i jednocześnie niskie współczynniki sprężystości, co jest bardzo ważne w przypadku materiałów do zastosowań biomedycznych.

[Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 11-13]

Wprowadzenie

Troska o poprawę jakości życia oraz poprawę jego warunków, a także eliminowanie społecznych skutków inwalidztwa, stały się jednymi z głównych tematów dyskusji i badań prowadzonych na całym świecie. Działania te wiążą się zarówno z postępem w medycynie diagnostycznej i klinicznej, jak również z licznymi dokonaniami interdyscyplinarnymi w wielu dziedzinach nauki i techniki [1-7]. Chirurgia rekonstrukcyjna czy zabiegowa umożliwia naprawę tkanek uszkodzonych w wyniku zmian chorobowych lub urazów. Sukces zabiegu rekonstrukcji zależy od optymalnego doboru cech użytkowych implantu oraz właściwości fizykochemicznych materiału przeznaczonego na implant. Dlatego bardzo ważną rolę odgrywają badania naukowe, prace techniczne i wdrożeniowe dotyczące biomateriałów [2,3]. Z praktyki klinicznej wynika, że najlepszymi materiałami implantacyjnymi są takie materiały, które wykazują się m.in. dobrą odpornością na korozję jak też zgodnością tkankową czyli nietoksycznością i brakiem odczynów alergicznych. Poza tym materiały te powinny cechować się odpowiednimi właściwościami mechanicznymi oraz wysoką jakością metalurgiczną i jednorodnością [1-7]. Należy również wspomnieć o odporności na zużycie ścierne, co ma miejsce np. w endoprotezach stawu biodrowego [1-7]. Ważnym czynnikiem są również koszty wytwarzania i eksploatacji. Coraz szersze zastosowanie w produkcji biomateriałów znajdują nowoczesne technologie, takie jak wyciskanie hydrostatyczne czy metalurgia proszków. Metalurgia proszków pozwala na uzyskanie materiałów o korzystnych, specyficznych właściwościach [8-10]. Takie cechy materiałowe jak niski moduł Young'a czy obecność porowatości sprawiają, że stopy charakteryzują się korzystniejszymi cechami biofunkcjonalności w porównaniu ze stopami wytworzonymi tradycyjnymi metodami. Metalurgia proszków pozwala także tworzyć materiały kompozytowe z szeroka gama wypełniaczy, które poprawiają szereg właściwości, np. tribologiczne czy mechaniczne [8-10].

INVESTIGATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF SINTERED TITANIUM-BASED BIOMATERIALS

PIOTR DEPTUŁA, JAN R. DĄBROWSKI*, BOGUSŁAW HOŚCIŁO

BIALYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 45C WIEJSKA STR., 15-351 BIALYSTOK, POLAND * E-MAIL: JRD@PB.EDU.PL

Abstract

With the use of powder metallurgy methods, a number of titanium-based sintered materials were obtained without toxic additives of aluminium or vanadium – potential biomaterials. Experiments on mechanical properties of the obtained materials were carried out. Ti-15Mo-2.8Nb and Ti-7.5Mo-2Fe alloys, as well as titanium-based composite materials with 10% of graphite added, were tested. The results of strength tests indicate that the obtained biomaterials are characterised by good mechanical properties. The materials are appropriately resistant to compression and yet they have low modulus of elasticity, which is very important in the case of materials for biomedical application.

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 11-13]

Introduction

.

Concern for improving living conditions and quality of life, as well as eliminating social implications of being disabled, are among the main issues for discussions and research conducted all over the world. Such activities are connected both with progress in diagnostic and clinical medicine and with numerous interdisciplinary achievements in many areas of science and technology [1-7]. Reconstructive or interventional surgery makes it possible to repair tissues damaged as a result of lesions or injuries. A success of a reconstructive intervention depends on an optimal selection of functional characteristics of an implant and also of physicochemical characteristics of the material which the implant is designed to be made from. Thus, the role of scientific research as well as technical and implementation work concerning biomaterials, is much significant [2,3]. Clinical experience proves that the best implantation materials are materials which show, among others, both good resistance to corrosion and good tissue compatibility, i.e. they are non-toxic and do not cause allergic reactions. Beside that, these materials should be characterised by the right mechanical properties and a good metallurgic quality as well as homogeneity. The needs for resistance to abrasive wear which takes place e.g. in hip joint endoprostheses [1-7]. Production and exploitation costs also constitute important factors. Modern technologies in production of biomaterials such as hydrostatic pressure or powder metallurgy are more and more widely applied. Powder metallurgy also makes it possible to obtain materials of specific properties. Such properties as a low Young's modulus or material porosity ensure that alloys have better biofunctional features when compared to alloys produced in traditional ways. Moreover, powder metallurgy makes it possible to create composite materials with a wide range of fillers which improve tribological or mechanical properties of materials [8-10]. In the present paper research of sintered titanium-based implantation materials are shown.

W pracy przedstawiono wyniki badań szeregu potencjalnych biomateriałów na bazie tytanu, otrzymanych metodami metalurgii proszków. Szczególna uwaga skupiona była na charakterystykach mechanicznych otrzymanych spieków.

Materiały i metodyka badań

Próbki wykonane były metodą metalurgii proszków. Badano stopy tytanu Ti-15Mo-2,8Nb i Ti-7,5Mo-2Fe oraz materiały kompozytowe na bazie tytanu z dodatkami 10% obj. grafitu. Proszki czystego tytanu o rozmiarze ziaren poniżej 150 µm, proszki molibdenu o rozmiarze ziaren 3-7 µm, proszki niobu o rozmiarze 1-5 µm, proszki żelaza o rozmiarze 1-5 µm oraz wypełniacz mieszane były w młynku kulowym przez 15 minut, a następnie prasowane na zimno w matrycy pod ciśnieniem 600 MPa. Wypraski spiekane były w piecu rurowym w atmosferze ochronnej przez 3 godziny w temperaturze 1230°C. Gotowe próbki porowatych materiałów implantacyjnych ściskane były na maszynie wytrzymałościowej INSTRON 8502, a następnie analizowane były krzywe ściskania.

Wyniki i dyskusja

Na podstawie wykresów ściskania szacowano współczynniki sprężystości materiałów. Jak wynika z danych zestawionych w TABELI 1, spieki stopów Ti-15Mo-2,8Nb oraz Ti-7,5Mo-2Fe charakteryzowały się zagęszczalnością rzędu 81%, lepszą niż kompozyty z dodatkiem grafitu i węglika tytanu. Wynika to z faktu, że dodatki grafitu i węglika tytanu polepszają smarność kompozycji proszkowej, a tym samym obniżają opory tarcia w procesach konsolidacji proszków. Dla kompozytów z dodatkiem grafitu uzyskano zagęszczalność rzędu 91% bez dodatkowych zabiegów dogniatania spieków.

TABELA 1. Wyniki gęstości względnej badanych materiałów (spiekanie w temperaturze 1230°C, 3 godziny).

TABLE 1. Comparative density results for the tested materials (sintered at the temperature of 1230°C for 3 hours).

Próbka Sample	Gęstość względna Comparative density [%]
Ti-15Mo-2,8Nb	81,6
Ti-7,5Mo-2Fe	81
Ti+C	91

Test wytrzymałościowy przeprowadzony był przy statycznej próbie ściskania. Przykładowy wykres zależności naprężenia i odkształcenia przedstawiony został na RYS. 1. Wyniki badań wytrzymałościowych przedstawione zostały w TABELI 2. Przedstawione wyżej wyniki testów wskazują, że badane materiały charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi. Posiadają odpowiednią wytrzymałość na ściskanie i jednocześnie relatywnie niskie współczynniki sprężystości, co jest bardzo ważne w przypadku materiałów do zastosowań biomedycznych. Materiały wykazują się dobrą plastycznością. Przełomy próbek po ściśnięciu (RYS. 2) wskazują, że nie są to materiały kruche. Najwyższe wartości parametrów wytrzymałościowych ma materiał kompozytowy z dodatkiem grafitu. W tym przypadku wpływ na wzrost właściwości mechanicznych ma interakcja grafitu z osnowa tytanową i powstanie umacniających faz wtórnych.

Materials and research methodology

The samples were prepared with the powder metallurgy method. Ti-15Mo-2.8Nb and Ti-7.5Mo-2Fe alloys, as well as titanium-based composite materials with 10% of graphite added, underwent testing. Powders of pure titanium of a grain size of less than 150 µm, molybdenum powders of a grain size of 3-7 µm, niobium powders of the size of 1-5 µm, iron powders of the size of 1-5 µm were mixed together with fillers in a ball mill grinder for 15 minutes and then cold-pressed in the matrix at the pressure of 600 MPa. The mouldings were then sintered in a pipe furnace in a protective atmosphere for 3 hours at the temperature of 1230°C. The prepared samples of porous implant materials were compressed with an INSTRON 8502 strength testing machine and further the compression curves were analysed.

Results and discussion

As it is illustrated in TABLE 1, after having been sintered under the above conditions, the Ti-15Mo-2.8Nb and Ti-7.5Mo-2Fe alloy sinters were characterised by compaction of the order of 81%, while the composite sinters with the addition of graphite and titanium carbide were characterised by a better compaction. This results from the fact that such additives as graphite or titanium carbide have good lubricating properties, which results in high compaction in the process of pressing. For the composites with graphite added, compaction of the order of 91% was obtained without any additional burnishing of the sinters.

Resistance tests of sinters were carried out during static uniaxial compressive test. Exemplary diagram of deformation as a function of load obtained for the sinter is presented in FIG. 1. The results of the strength tests are presented in TABLE 2. Presented results indicate that the implant materials under research are characterised by good mechanical properties. They have both the appropriate compression strength and relatively low modulus of elasticity, which is much significant in the case of materials for biomedical application. Materials show good ductility, examples of compressed sinters are shown in FIG. 2. The composite material with the addition of graphite has the highest values of its strength parameters. In this case, the increase in mechanical properties is influenced by the interaction of graphite with the titanium warp and forming strengthening secondary layers.



RYS. 1. Przykładowy wykres wytrzymałościowy dla spiekanego stopu Ti-15Mo-2,8Nb (ściskanie). FIG. 1. Typical stress-strain curve for sintered titanium alloy Ti-15Mo-2.8Nb (compression test).

Na RYS. 3 przedstawiono porównanie właściwości otrzymanego spiekanego stopu tytanu z dodatkiem molibdenu i niobu ze stopami handlowymi szeroko stosowanymi w chirurgii kostnej. Widać wyraźnie, że otrzymany spiek charakteryzuje się podobną wytrzymałością na ściskanie i jednocześnie znacznie niższym modułem Young'a - co jest niewątpliwie bardzo korzystne w świetle zastosowania spieków jako materialy implantacyjne.

TABELA 2. Parametry wytrzymałościowe badanych materiałów.

 TABLE 2. Strength parameters of the tested materials.

Materiał Material	R _c [MPa]	R _{0,2} [MPa]	A _c [%]	Moduł Young'a Modulus of elasticity [GPa]
Ti-15Mo-2,8Nb	824,66	381,00	19,29	68
Ti-7,5Mo-2Fe	940,00	506,00	20,00	72
Ti+10% C	1120,00	610,00	30,00	85
Ti-6AI-4V (www.asm.matweb.com)	950,00	860,00	28,00	113
316L stainless steel (www.asm.matweb.com)	700,00	240,00	40,00	193

FIG. 3 shows the comparison of the properties of the obtained sintered alloy of titanium with the addition of molybdenum and niobium to those of commercial alloys widely used in bone surgery. It is clearly visible that the obtained sinter is characterised with similar compression strength and at the same time it has low Young's modulus, which is indisputably very favourable in the light of applying sinters as implantation materials. 13

Conclusions

On the basis of the conducted tests, it might be concluded that with the use of a of powder metallurgy method it is possible to produce titanium-

based sintered biomaterials of good mechanical properties. The produced sinters are characterised by similar compression strength and at the same time they have low Young's modulus, which is unquestionably very favourable in the light of applying these sinters as implant materials in bone surgery. The test results show that biomaterials obtained with the method of powder metallurgy might surpass commercial solid materials with regard to biofunctional features.



RYS. 3. Porównanie parametrów wytrzymałościowych otrzymanego stopu z materiałami handlowymi stosowanymi w chirurgii kostnej. FIG. 3. Comparison of strength parameters of the

obtained alloy to the strength of commercial materials used in bone surgery.

References

[7] Henriques V.A.R., Bellinati C.E., da Silva C.R.M.: Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy (P/M), Journal of Materials Processing Technology, 118 (2001), 212-215.

[8] Azevedo C.R. F., Rodrigues D., Beneduce Neto F.: Ti-Al-V powder metallurgy (PM) via the hydrogeneration – dehydrogeneration (HDH) process, Journal of Alloys and Compounds, 353 (2003), 217-227.

[9] Broomfield R.W., Turner N.G., Leat B. I.: Application of advanced powder process technology to titanium aeroengine components, Powder Metallurgy, 1 (1985) Vol.28.

[10] Hagiwara M., Kim S. J., Emura S.: Blended elemental P/M synthesis of Ti-6Al-1.7Fe-0.1Si alloy with improved high cycle fatigue strengh, Scripta Materialia, 39 (1998), 1185-1190.

Wnioski

Na podstawie wykonanych badań można stwierdzić, że metodami metalurgii proszków można wytworzyć spiekane biomateriały na bazie tytanu o dobrych właściwościach mechanicznych. Otrzymane spieki charakteryzują się podobną wytrzymałością na ściskanie i jednocześnie niskimi modułami Young'a - co jest niewątpliwie bardzo korzystne w świetle zastosowania tych spieków jako materiałów implantacyjnych w chirurgii kostnej. Wyniki badań wskazują, że biomateriały otrzymane metodą metalurgii proszków mogą przewyższać pod względem cech biofunkcjonalnych handlowe materiały lite.



RYS. 2. Przykładowe próbki spieków po ściskaniu. FIG. 2. Exaple of compressed samples.

Piśmiennictwo

 Long M., Rack H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, Biomaterials, 19 (1998): 1621-1639.
 Niinomi Mitsuo: Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Materials Science and Engineering, A243 (1998), 231-236.
 Eliopoulos D., Zinelis S., PapadopoulosT.: Porosity of cpTi cast-

ing with four different casting machines, The Journal of Prosthetic Dentisry, 4 (2004) Vol. 92, 377-381.

[4] SemiatinS.L., Seetharaman V., Weiss I.: Hot workability of titanium and titanium aluminide alloys - an overview, Materials Science and Engineering, A243 (1998), 1-24.

[5] Seagle S.R., Yu K.O., Giangiordano S.: Consideration in processing titanium, Materials Science and Engineering A243 (1999), 237-242.
[6] Fujita T.,Ogawa A., Ouchi Ch., Tajima H.: Microstructure and properties of titanum alloy produced in the newly deweloped blended elemental powder metallurgy process, Materials Science and Engineering, A213 (1996), 148-153.

OCENA WYBRANYCH WŁAŚCIWOŚCI UŻYTKOWYCH NOWYCH STOPÓW TYTANOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ METALURGII PROSZKÓW

Ewa Kulesza, Małgorzata Grądzka-Dahlke*, Jan R. Dąbrowski

Politechnika Białostocka, Wydział Mechaniczny Wiejska 45c, 15-351 Białystok * e-mail: dahlke@pb.białystok.pl

[Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 14-17]

Wprowadzenie

Zagadnienia eksploatacji biomateriałów stanowią aktualny problem inżynierski. Otoczenie tkanek i płynów ustrojowych stanowi środowisko agresywne w stosunku do metalicznych materiałów implantacyjnych. W związku z tym stawia się im szereg wymagań, gdzie oprócz odpowiednich właściwości mechanicznych, pojawia się biofunkcjonalność i biotolerancja. Z biotolerancją ściśle wiąże się ich odporność korozyjna. W wyniku korozji metalicznych materiałów implantacyjnych dochodzi do przechodzenia jonów roztwarzanego metalu do tkanek okołowszczepowych, co może powodować różnego rodzaju powikłania, np. stany zapalne czy odczyny alergiczne organizmu.

Wśród materiałów metalicznych stosowanych obecnie do wytwarzania implantów tytan i jego stopy wyróżniają się wysoką odpornością korozyjną w środowisku tkankowym [1,2]. Dzięki temu są one bardzo dobrze biotolerowane, co zostało potwierdzone wieloletnimi obserwacjami klinicznymi.

Obecnie najszerzej stosowane w praktyce medycznej są stopy Ti6Al4V o dwufazowej strukturze ($\alpha + \beta$) jak również czysty tytan. Zastosowanie czystego tytanu jest ograniczone ze względu na zbyt słabe właściwości mechaniczne. W stopach ze względu na wysoką toksyczność wanadu, a także negatywny wpływ glinu na układ nerwowy, dąży się do wyeliminowania tych pierwiastków stopowych i opracowania nowych stopów, w skład których wejdą pierwiastki biozgodne. Od szeregu lat obserwuje się tendencję intensyfikacji badań stopów o jednofazowej strukturze β charakteryzujących się lepszymi właściwościami mechanicznymi i wytrzymałościowymi [3]. Jedną z konkurencyjnych metod otrzymywania technicznych stopów tytanu jest metalurgia proszków. Materiały wykonywane tą metodą są także coraz częściej wykorzystywane do produkcji różnego rodzaju wszczepów implantowanych do organizmu człowieka. Metoda ta pozwala na otrzymanie stopów o dowolnym składzie chemicznym i fazowym oraz różnorodnych materiałów kompozytowych [4,5].

Badania przedstawione w niniejszym artykule dotyczyły oceny nowych stopów tytanu otrzymywanych metodą metalurgii proszków.

Materiały i metodyka badań

Materiały zostały wykonane metodą metalurgii proszków. Na podstawie analizy literaturowej oraz doświadczeń własnych wytypowano dwa stopy o osnowie bogatej w fazy β : Ti7,5Mo2Fe, Ti15Mo2,8Nb oraz kompozyt na bazie tytanu z dodatkiem grafitu (Ti + 10% C) [5,6].

ANALYSIS OF SELECTED PERFORMANCE PROPERTIES OF THE NEW TITANIUM ALLOYS PREPARED BY POWDER METALLURGY METHOD

Ewa Kulesza, Małgorzata Grądzka-Dahlke*, Jan R. Dąbrowski

BIALYSTOK UNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 45C WIEJSKA STR., 15-351 BIALYSTOK, POLAND * E-MAIL: DAHLKE@PB.BIALYSTOK.PL

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 14-17]

Introduction

Matters of biomaterials exploitation are current engineering problem. Surrounding tissue and body fluid create environment aggressive towards the metallic implant materials. Therefore, several requirements are set according to biofunctionality and biotolerance as well as proper mechanical properties. Biotolerance is closely bound to corrosion resistance. As a result of metallic implants corrosion, ions from metal digestion migrate into surrounding tissues, possibly leading to various complications, such as inflammation or allergic reactions.

Titanium and its alloys are distinguished among the metallic materials currently used for implants production, by high corrosion resistance in the tissue environment [1,2]. This makes them very acceptable in organisms, what was confirmed with long-term clinical observations.

Recently Ti6Al4V alloy with two-phase structure ($\alpha + \beta$) and pure titanium are most widely used in medical practice. Application of pure titanium is limited because of poor mechanical properties. Alloys, due to vanadium high toxicity, as well as negative effects of aluminum on the nervous system, are sought to be cleared of these alloying elements as well as new alloys, made up of the biocompatible elements, are being developed. Tendency to intensify research on singlephase β alloys have been observed for many years. These alloys are characterized by better mechanical properties and strength [3]. One of the competitive methods of obtaining technical alloys of titanium is powder metallurgy method. Materials made by this method are also frequently used to produce various types of products implanted in the human body. This method allows manufacturing alloys with various chemical composition and phase structure, as well as a variety of composite materials [4-6].

The research presented in this article concern the evaluation of the new titanium alloys fabricated by powder metallurgy method.

Materials and research methods

The materials have been made by the powder metallurgy method. Based on the analysis of literature and our own experience, two alloys with matrix rich in the β phase were selected: Ti7.5Mo2Fe; Ti15Mo2.8Nb and composite based on titanium with graphite (Ti + 10% C) [5,6].

Base material was a titanium powder with particle size up to 150 μ m. Molybdenum, niobium, iron, graphite powders were used as alloying elements (FIG. 1). Mixtures of powders of suitable composition were prepared. Powders were pressed at a pressure of 500 MPa and sintered in vacuum at 1230°C for 3 h.

E E ELE CONTRACTOR CONTRACTOR EN LOS ELES

RYS. 1. Mikrofotografia proszków użytych do badań: a) tytan, b) grafit. FIG. 1. Micrographs of used powders: a) titanium, b) graphite.

Materiałem bazowym był proszek tytanu o ziarnistości do 150 µm. Jako dodatki stopowe wykorzystano proszki: molibdenu, niobu, żelaza, grafitu (RYS. 1). Przygotowano mieszaniny proszków o odpowiednim składzie chemicznym. Proszki poddano prasowaniu pod ciśnieniem 500 MPa i spiekaniu w próżni w temperaturze 1230°C przez 3 h.

Analizowano mikrostrukturę, twardość uzyskanych materiałów oraz oceniano odporność korozyjną.

Badania strukturalne wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym HITACHI S-3000 N. Pomiary twardości wykonano metodą Brinella, natomiast odporność korozyjną badano potencjodynamicznie na urządzeniu ATLAS 9933 ELEKTROCHEMICAL INTERFACE. Badania przeprowadzono w układzie elektrochemicznym trzyelektrodowym. Elektrodą odniesienia w tym zestawie była elektroda kalomelowa. Biorąc pod uwagę możliwość ekranowania powierzchni roboczej badanej elektrody, elektroda odniesienia została umieszczona w szklanej rurce z kapilarą Ługgina, którą wypełniano nasyconym roztworem KCI. Elektrodą pomocniczą w badaniu stanowiła elektroda platynowa wykonana z drutu platynowego, powierzchnia elektrody pomocniczej wynosiła ok. 220 mm² (S = π dI).

Wyniki badań i dyskusja

Charakterystykę otrzymanych materiałów przedstawiono w TABELI 1. Jak widać, największą zagęszczalnością charakteryzują się kompozyty z grafitem, co można tłumaczyć smarującym oddziaływaniem cząstek grafitu podczas prasowania proszków. Po spiekaniu gęstość wszystkich próbek wzrosła. Przyczyną mógł być zarówno skurcz podczas spiekania, jak też procesy dyfuzji dodatków stopowych do tytanu i reakcje w stanie stałym. W wyniku spiekania otrzymano stopy bogate w fazę β. Natomiast w strukturze materiału kompozytowego można wyróżnić kilka faz: roztwór stały węgla w tytanie, węgliki TiC powstałe in situ na granicy faz pomiędzy tytanem i grafitem oraz pozostałość czystego grafitu (RYS. 2,3).. Procesy dyfuzyjne pierwiastków stopowych do osnowy tytanowej spowodowały umocnienie materiału. Twardość otrzymanych stopów wynosi ponad 200 HB, podczas gdy twardość czystego tytanu - 130HB.

Ocena odporności korozyjnej

Jedną z najważniejszych cech biofunkcjonalnych stopów implantacyjnych jest ich odporność korozyjna. Wyniki badań korozyjnych otrzymanych stopów przedstawiono na RYS. 4 i w TABELI 2. Microstructure and hardness of obtained materials were analyzed, and corrosion resistance was evaluated.

Structural studies were performed on scanning electron microscope HITACHI S-3000 N. Hardness was measured by Brinell method, and corrosion resistance has been studied by controlled-current potentiometry on the measuring device ATLAS 9933 ELEKTROCHEMICAL INTERFACE. The studies were conducted in three-electrode electrochemical system. Reference electrode in this test matrix was a calomel electrode. Taking into account the possibility of shielding the surface of the test working electrode, reference electrode was placed in a glass tube with Luggin capillary filled with a saturated solution of KCI. Auxiliary electrode in this studies was a platinum electrode made up of platinum wire, its surface was approximately 220 mm² (S = π d).

Test results and discussion

Characteristics of the obtained materials are shown in TABLE 1. As one can see, the graphite composites are characterized by the highest compactibility, which can be explained by the lubricant interaction of particle graphite during the pressing of powders. Density of all samples increased after sintering. That could be caused either by shrinkage during sintering, or the diffusion processes of the alloying elements to titanium and the reactions in the solid state. Alloys rich in β phase were obtained as a result of sintering. However, in the structure of the composite material several phases can be distinguished: a permanent solution of carbon in titanium, carbide TiC formed in situ at the interface between titanium and graphite, and a residue of pure graphite (FIG. 2,3). The processes of diffusion of alloying additives into titanium matrix led to the strengthening of the material. Received alloys hardness is higher than 200 HB, while the hardness of pure titanium is only 130HB.

TABELA 1. Charakterystyka otrzymanych spieków. TABLE 1. Characteristics of obtained materials.

		Gęstość v Comparative	Twordoóó	
Próbka Sample	Materiał Material	przed spiekaniem before sintering	po spiekaniu after sintering	Hardness HB
1	Ti7,5Mo2Fe	78,1	84,1	230,3
2	Ti15Mo2,8Nb	78,7	89	215
3	Ti+10%C	84,4	91,3	220

 Δ)

 b)

 b)

 50 μm

 mbl im bl in al dit for

 st

 b)

RYS. 2. Mikrostruktura otrzymanych stopów: a) Ti7,5Mo2Fe, b) Ti15Mo2,8Nb. FIG. 2. Microstructure of obtained alloys: a) Ti7.5Mo2Fe, b) Ti15Mo2.8Nb.



RYS. 3. Mikrostruktura kompozytu na bazie tytanu z dodatkiem grafitu. FIG. 3. Microstructure of composite based on titanium with graphite.



Corrosion resistance is one of the most important features of biofunctional implanted alloys. Corrosion test results of obtained alloys are shown in FIG. 4 and TABLE 2.

Data obtained in similar conditions of test for implanted commercial Ti6Al4V alloy was enclosed for comparison. The characteristic area of the passivation in potentials from - 30 mV to 790 mV can be observed in the case of solid alloy. Alloys Ti7,5Mo2Fe, Ti15Mo2,8Nb and composite Ti +10% C produced by powder metallurgy method are characterized by a less clear passivation range compared to the solid alloy Ti6Al4V. Current intensity in this area is systematically increasing, which is characteristic for sintered materials [7-11]. Sinter structure is full of pores which increase surface of actual contact with electrolyte. In this situation it is hard to assess actual surface of sinter, what prevents comparison of current densities for sintered materials and solid alloy. Therefore the values of current intensity were placed on the ordinate axis. The nominal surface of all studied materials was equal - 100 mm². It should be pointed that in the range of potentials which occur in human organism as a result of physiological processes (-90 to +40 mV), the current

> intensity read from polarization curves of sintered alloys (particularly Ti7,5Mo2Fe) is significantly lower than the current value for solid commercial alloy [12]. Only in the case of composite material, the increase of current intensity was observed, what could be explained by composite multiphase structure influence on corrosion processes.

> In TABLE 2 corrosion potentials and corrosion currents estimated with anode and cathode curves section extrapolating method using POL-99 are shown.

> Obtained results indicate favorable corrosion properties of new alloys prepared by PM method, i.e. movement of corrosion potential towards positive values in comparison to commercial alloy. Disturbances can be observed in early stages of anode polarization of alloys with molybdenum, nickel and iron. Explaining the reason of this phenomena need deeper analysis of electrochemical processes in created cell.



RYS. 4. Krzywe polaryzacji stopów tytanu. FIG. 4. Polarization curves of titanium alloys.

ш

Dla porównania załączono dane uzyskane w analogicznych warunkach badań dla handlowego stopu implantacyjnego Ti6Al4V. W przypadku stopu litego można zaobserwować charakterystyczny obszar pasywacji w zakresie potencjałów od - 30 mV do 790 mV. Stopy Ti7,5Mo2Fe, Ti15Mo2,8Nb oraz kompozyt Ti+10%C otrzymywane metodą metalurgii proszków charakteryzują się mniej wyraźnym zakresem pasywacji w porównaniu z litym stopem Ti6Al4V. Natężenie prądu w tym obszarze wzrasta systematycznie, co jest zjawiskiem charakterystycznym dla materiałów spiekanych [7-11]. Należy zwrócić uwagę, że spieki posiadają pory w strukturze, które zwiększają powierzchnię rzeczywistego kontaktu z elektrolitem. W tej sytuacji trudno jest oszacować rzeczywistą powierzchnię spieku, co uniemożliwia porównanie gęstości prądu dla materiałów spiekanych i litego stopu. Dlatego też na osi rzędnych zostały umieszczone wartości natężenia prądu. Powierzchnia nominalna wszystkich badanych materiałów była jednakowa, wynosiła 100 mm². Należy zwrócić uwagę, że w zakresie potencjałów, które występują w organizmie człowieka i są wynikiem procesów fizjologicznych (-90 do +40 mV) natężenie prądu odczytane z krzywych polaryzacji stopów spiekanych (szczególnie Ti7,5Mo2Fe) jest znacząco niższe od wartości prądu dla litego stopu handlowego [12]. Jedynie w przypadku materiału kompozytowego zaobserwowano wzrost natężenia prądu, co można tłumaczyć wpływem wielofazowej struktury kompozytu na procesy korozyjne.

W TABELI 2 zestawiono wartości potencjałów korozyjnych i prądów korozji obliczone metodą ekstrapolacji odcinków krzywych anodowej i katodowej z wykorzystaniem programu POL-99.

Uzyskane wyniki wskazują na korzystne właściwości korozyjne nowych stopów otrzymanych metodą MP, o czym świadczy przesunięcie potencjału korozji w kierunku wartości dodatnich w stosunku do stopu handlowego. Można zaobserwować zakłócenia w początkowym etapie polaryzacji anodowej stopów z molibdenem, niklem oraz żelazem. Wyjaśnienie przyczyny tych zjawisk wymagałoby głębszej analizy procesów elektrochemicznych zachodzących w powstałych ogniwach.

Podsumowanie

Celem prezentowanych badań była ocena wybranych właściwości nowych stopów tytanu otrzymanych metodą metalurgii proszków.

Uzyskane materiały charakteryzują się dobrą zagęszczalnością, wykazują znaczny wzrost twardości w porównaniu z czystym tytanem. Badania potencjodynamiczne wykazały, że obszar pasywacji materiałów spiekanych jest mniej wyraźny niż w przypadku handlowego stopu litego, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Natomiast przesunięcie potencjału korozyjnego badanych spieków względem stopu Ti6Al4V świadczy o ich korzystnych właściwościach korozyjnych. Na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że badane spieki mogą być atrakcyjnym materiałem implantacyjnym.

Podziękowania

Praca finansowana ze środków na naukę w latach 2007-2010 jako projekt rozwojowy nr R15 034 02.

TABELA 2. Charakterystyka korozyjna badanych materiałów.

TABLE 2. Corrosion characteristics of investigated materials.

Próbka Sample	Materiał Material	E _{kor} [mV]	Ι [μΑ]
0	Ti6Al4V - lity	-267	0,0497
1	Ti7,5Mo2Fe	-215	0,0222
2	Ti15Mo2,8Nb	-186	0,0347
3	Ti+10%C	-157	1,28

Summary

The aim of the presented studies was an evaluation of selected properties of new titanium alloys prepared by powder metallurgy method.

Obtained materials are characterized by good compactibility and show significant increase in toughness in comparison to pure titanium. Potentiodynamical studies showed that passivation area of sintered materials is less clear than that of commercial solid alloy, same as in the literature. Whereas movement of corrosion potential relatively to Ti6Al4V is the evidence of its favorable corrosion properties. On the basis of obtained results statement can be made that studied alloys can be attractive implant material.

Acknowledgements

The work was supported by the Polish State Committee of Scientific Research, grant № R15 034 02.

Piśmiennictwo

References

[1] Katti K.: Biomaterials in total hip replacement, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 39 (2004), s. 133-142.

[2] Kohn D.H.: Metals in medical applications. Current Opinion in Solid State and Materials Science (1998): 309-316.

[3] Long, M and Rack, H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials since perspective. Biomaterials, 1998, 19 (18), 16269-1639.

[4] Deptuła P., Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J. R.: Influence of sintering temperature on properties of titanium-graphite composites. Adv. Mater. Sci. Vol.7, nr 4 (2007), 12-17.

[5] Deptuła P., Grądzka-Dahlke M., Dąbrowski J. R.: Nowe stopy tytanu do zastosowań biomedycznych wytwarzane metodą metalurgii proszków. Inż. Biomater. R.10, nr 65-66 (2007), 13-16.

[6] Grądzka-Dahlke M., Deptuła P., Dąbrowski J. R.: Usage of the powder metallurgy method for fabrication of titanium implant alloy. J. Vibroeng. Vol.9, nr 3 (2007), s.100-105.

[7] Becker B.S., Bolton J.D.: Corrosion behaviour and mechanical properties of functionally gradient materials developed for possible hard-tissue applications. J. Mater. Science: Materials in Medicine, 1997, 8, 793-797.

[8] Becker B.S., Bolton J.D.: Production of porous sintered Co-Cr-Mo alloys for possible surgical implant applications. Part 2: Corrosion behaviour. Powder Metallurgy, 1995, 38 (3), 305-313.

[9] Krasicka-Cydzik E., Oksiuta Z., Dabrowski J.R.: Corrosion testing of sintered samples made of the Co-Cr-Mo alloy for surgical applications. J. Mater. Science: Materials in Medicine, 2005, 16, 197-202.
[10] Li Y.-H., Rao G.-B., Rong L.-J., KeW.: Effect of pores on corrosion characteristics of porous NiTi alloy in simulated body fluid.

Mater. Science and Engineering A, 2003, 363, 356-359. [11] Seah K.H.W., Thampuran R., Teoh S.H.: The influence of pore morphology on corrosion, Corrosion Science, 1998, 40 (4/5), 547-556. [12] Podstawy biofizyki, Pod red. Pilawskiego A., Państwowy Zakład Wydawnictwa Lekarskiego, 1985, 208-222.

WPŁYW STĘŻENIA JONÓW FLUORKOWYCH NA WZROST **ORIENTOWANYCH NANORUREK** TLENKOWYCH NA POWIERZCHNI **STOPU TYTANOWEGO Ti-6AI-7Nb**

Agnieszka Kaczmarek, Izabela Głazowska, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*

UNIWERSYTET ZIELONOGÓRSKI, WYDZIAŁ MECHANICZNY, UL. LICEALNA 9, 65-417 ZIELONA GÓRA * E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Streszczenie

W pracy przedstawiono formowanie nanorurek TiO₂ na stopie Ti-6AI-7Nb w 1M H₃PO₄ z dodatkiem niewielkich ilości jonów fluorkowych. Na jakość otrzymywanych przez anodowanie nanorurek wpływaja parametry takie jak: potencjał, czas anodowania, stężenie jonów fluorkowych w roztworze, szybkość narastania potencjału, przy czym wartości dwóch ostatnich parametrów wydają się być kluczowymi i odpowiedzialnymi za morfologie oraz strukture otrzymywanych warstw. W badaniach skoncentrowano uwagę na wpływie jonów fluorkowych na przebieg anodowania dwufazowego stopu implantowego (α + β) Ti-6AI-7Nb. Proces formowania polegał na polaryzacji próbek do 20 V z szybkością narastania potencjału 500 mV/s w 1M H₃PO₄ z dodatkiem 0,2; 0,3; 0,4% wag. HF, oraz utrzymaniu próbki w tych warunkach przez 2h. W rezultacie otrzymano powierzchnię nanorurek o średnicach od 50 do 80 nm na fazie α oraz o grubszych ściankach na fazie β. Proces elektrochemicznego formowania obejmował dwa etapy: pierwszy potencjodynamiczny oraz drugi potencjostatyczny (20 V). Podczas ich trwania zarejestrowano różne charakterystyki prądowe dla opisywanych stężeń jonów fluorkowych. Z przeprowadzonych badań wynika jednoznaczna zależność pomiędzy najwyższą wartością prądu zarejestrowaną w etapie potencjodynamicznym a średnicą nanorurek otrzymywanych podczas anodowania przy udziale 0,3% wag. HF, fakt ten jest tłumaczony obecnością pierwiastków stopowych oraz transportem jonów w warstwie tlenkowej.

[Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 18-23]

Tytan i jego stopy implantowe, głównie Ti-6Al-7Nb lub

Ti-6AI-4V są szeroko stosowane w chirurgii kostnej i stomato-

Wprowadzenie

FLUORIDE CONCENTRATION EFFECT ON THE ANODIC **GROWTH OF SELF ALIGNED OXIDE NANOTUBE ARRAY ON** Ti-6AI-7Nb

AGNIESZKA KACZMAREK, IZABELA GŁAZOWSKA, ELŻBIETA KRASICKA-CYDZIK*

UNIVERSITY OF ZIELONA GÓRA, FACULTY OF MECHANICAL ENGINEERING UL. LICEALNA 9, 65-417 ZIELONA GÓRA, POLAND * E-MAIL: E.KRASICKA@IBEM.UZ.ZGORA.PL

Abstract

The formation of nanotube oxide layers on Ti-6AI-7Nb alloy in H₃PO₄ acid solutions containing fluoride ions is presented. Among several parameters influencing the quality of nanotubes formed anodically such as potential, time of anodizing, fluoride ions concentration and scan rate of polarization, particularly the last two seem to be the most responsible for nanotubes structure and morphology. The effect of fluoride ions concentration on the morphology of nanotubes on the two phase $(\alpha+\beta)$ Ti-6AI-7Nb implant alloy has been evaluated in our work. The formation of nanotubes was performed by polarizing of the Ti-6AI-7Nb alloy samples in $1MH_3PO_4$ containing 0.2, 0.3 and 0.4 wt% HF to 20 V using scan rate 500 mV/s and then holding them at that potential for further 2h in the same electrolyte. Nanotubes of diameter ranging from 50 nm to 80 nm, with thicker walls over β-phase grains than over *a*-phase grains, were obtained. During the formation process, which includes two stages: the first potentiodynamic and the second potentiostatic (20 V), different electrochemical behaviour was observed in electrolytes of various fluoride concentration. The clear relationship between the highest currents and the biggest diameter of nanotubes for 0.3 wt% HF containing electrolyte observed during the first stage of anodizing is explained with regard to electrochemical characteristics of alloying elements and transport of electrolyte anions in oxide layers.

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 18-23]

Introduction

Titanium and its implant alloys, mainly ternary alloys of Ti-6AI-7Nb or Ti-6AI-4V, are widely used in biomedical implants and dental fields due to their unique mechanical and chemical properties, excellent corrosion resistance and biocompatibility [1-3]. Recently, reports on the synthesis of TiO₂ nanotubes have generated considerable scientific interest [4], owing to their applications in gas-sensing and photocatalysis [5]. Thus, for further improvement of their unique properties for medical applications: particularly for enhancement of bone in-growth [6] and biosensing, the nanotube formation on the Ti-Al-Nb alloy and the morphology of the obtained surface layer have been investigated. Reported efforts to form anodic nanotube layers on Ti alloys such as Ti-6AI-7Nb, TiAI [7], or Ti45Nb [8] showed the formation of highly inhomogeneous surfaces due to selective dissolution of the less stable phase and/or different reaction rates of the different phases of the alloys.

logii ze względu na ich znakomite właściwości mechaniczne i chemiczne, odporność korozyjną oraz biokompatybilność [1-3]. Procesy otrzymywania nanorurek TiO₂ wzbudzają duże zainteresowanie naukowców [4], ze względu na możliwość ich stosowania do wykrywania gazów oraz w fotokatalizie [5]. Podjęto próby formowania powierzchni nanorurek na Ti-6Al-7Nb oraz sprawdzenia ich właściwości pod kątem zastosowań w medycynie: jako rusztowanie pod wzrost kości [6] oraz jako podłoże pod biosensory. We wcześniejszych pracach autorzy opisują anodowe formowanie nanorurek na stopach tytanu takich jak Ti-6AI-7Nb [7], oraz Ti45Nb [8], o niejednorodnej powierzchni powstałych w wyniku wybiórczego rozpuszczania mniej stabilnych składników stopowych i/lub różnych szybkości reakcji na poszczególnych fazach stopowych.

Badając powstawanie nanorurek w kwasie ortofosforowym na Ti-6AI-7Nb przy różnym udziale jonów HF, skupiono się na zależności pomiędzy wielkościami średnic nanorurek a stężeniem jonów fluorkowych/ szybkością narastania potencjału, które są odpowiednie do rozpoczęcia tworzenia się inicjujących wżerów na tytanie, co może być również decydujące w przypadku formowania nanorurek na Ti-6AI-7Nb.

Eksperyment

Próbki Ti-6Al-7Nb były wytoczone z wałka, polerowne na papierach wodnych o ziarnistości 400, 800, 1200, 2000, oraz paście diamentowej (6 µm, 3 µm, 1 µm). Następnie próbki odtłuszczano w płuczce ultradźwiękowej w izopropanolu, metanolu i wodzie dejonizowanej oraz suszono w azocie. Wszystkie wartości prądowe były rejestrowane względem nasyconej elektrody kalomelowej połączonej z układem kapilarą Luggina. Odległość pomiędzy elektrodą pomocniczą a roboczą wynosiła 20 mm, a powierzchnia próbki wystawiona na działanie elektrolitu to 0,785 cm². Do sporządzenia roztworów użyto odczynników cz.d.a., oraz wody dejonizowanej. Jako elektrolit został użyty roztwór 1M H₃PO₄ z dodatkiem kwasu fluorowodorowego (0,2-0,3% wag.). Próbki były anodowane przez 2h w 25°C przy różnym udziale jonów fluorkowych przy użyciu potencjostatu - galwanostatu AutoLab PGSTAT 302N kontrolowanego przez program Nowa 1.3. Otrzymane powierzchnie nanorurek obserwowano i analizowano na elektronowym mikroskopie skaningowym z emisją polową (JEOL JSM 7600F) oraz na rentgenowskim analizatorze składu EDS (INCA Oxford).

Wyniki i dyskusja

W pracy badano dwufazowy stop Ti-6AI-7Nb (RYS. 1) zbudowany z ciemnej fazy α oraz jasnej fazy β. Analizy EDS potwierdziły udział glinu w fazie alfa oraz niobu w fazie beta. Udział faz w stopie to 78% fazy α i 22% $\beta.$ Na RYS. 2 pokazano typowy przebieg krzywych prądowych zarejestrowanych dla obydwu etapów anodowania Ti-6Al-7Nb w 1M H₃PO₄ zawierającym 0,3% wag. HF. Możemy obserwować polaryzację od wartości potencjału korozyjnego do 20 V z szybkością 500 mV/s w etapie potencjodynamicznym oraz utrzymywanie polaryzacji 20 V przez 2h w etapie potencjostatycznym. Podobne przebiegi krzywych polaryzacyjnych zaobserwowano podczas anodowego otrzymywania nanorurek na tytanie i innych metalach [9]. Porównując etap potencjodynamiczny wzrostu potencjału do 20 V dla anodowania tytanu [10] z uzyskanym przy Ti-6Al-7Nb, w przypadku stopu obserwujemy dwa piki: pierwszy około 2-3 V związany z wydzielaniem tlenu oraz drugi około 4-6 V związany prawdopodobnie z utlenianiem aluminium. Porównując etapy potencjostatyczne w przypadku stopu obserwujemy spadek prądu aż do końca trwania eksperymentu, natomiast dla tytanu do 900 s obserwujemy szeroki pik wzrostu i spadku wartości prądowych. Obserwowany pik jest typowy dla potencjostatycznego etapu anodowania tytanu [9,10], przedstawia on konkurencję między utlenianiem i rozpuszczaniem tlenku po której następuje ustabilizowanie obu procesów kluczowe dla formowania jednorodnych nanorurek [11]. Krzywe polaryzacyjne dla anodowania Ti-6AI-7Nb w 1M H₃PO₄ zawierającym 0,2%, 0,3%, oraz 0,4% HF (RYS. 3) przybierają różne przebiegi i wartości dla kolejnych zawartości jonów fluorkowych w roztworze. Najwyższe wartości prądu zostały zarejestrowane przy 0,3% wag. HF. Ponadto, gdy dla stężeń 0,2% i 0,4% najwyższy pik zaobserwowano przy 4 V, dla stężenia 0,3% wag. HF ten pik występuje przy 6 V.

Studying the nanotubes growth on the Ti-6AI-7Nb alloy by varying the HF concentrations in the phosphoric acid media, we have focused on the pore size distribution and the estimation of the critical scan rate/concentration ratio for the initiation of pitting in compact oxide layer on titanium, which would be decisive for the formation of uniform nanotubes on Ti-6AI-7Nb.

Experimental

The titanium alloy Ti-6AI-7Nb samples were cut off from roller, ground with 400, 800, 1200, 2000-grid Si-C papers and polished with diamond paste (6 µm, 3 µm, 1 µm). The samples were then degreased by sonication in methanol, isopropanol, and DI water and dried in nitrogen stream. An approximate 1000 mL, homemade three-electrode cell was used with a saturated calomel reference electrode (SCE) connected to the cell via a salt-bridge with a Luggin capillary. All potential values in this work were recorded with respect to the SCE. The distance between anodic and cathodic electrodes was 20 mm and the surface area of the anodic electrode exposed to the electrolyte was 0.785 cm². Aqueous solutions used in this work were prepared with twice distilled and deionized water and certified analyticalgrade reagents. Hydrofluoric acid (0.2-0.4 wt%) aqueous mixtures with 1M H₃PO₄ were used as electrolytes. The specimens were anodized at 25°C for 2h under different anodization conditions of fluoride concentration using an AutoLab electrochemical instrumentation system consisting of a model PGSTAT 302N potentiostat/galvanostat equipped, which was controlled by the Nova 1.3. The morphologies of anodized samples were examined with a Field Emission Scanning Electron Mikroscope JEOL JSM 7600F and EDS analysis of the surface nanotubes was performed with X-ray EDS micro-analyzer INCA (Oxford).

Results and discussion

The two phase implant alloy Ti-6AI-7Nb (FIG. 1) studied in this work consists of black α phase and white β phase irregular shape platelets forming variously oriented colonies. The EDS investigation revealed enrichment of aluminium in α phase and niobium in β phase. The surface fraction of α and β phases is 78% and 22%, respectively.



RYS. 1. Charakterystyka metalograficzna powierzchni Ti-6AI-7Nb użytego do badań. FIG. 1. Metallurgical characterization of the Ti-6AI-7Nb alloy used in the study.



RYS. 2. Przebieg krzywych prądowych zarejestrowanych podczas anodowania stopu Ti-6AI-7Nb oraz tytanu (dla porównania) przy 20 V w 1M H_3PO_4 zawierającym 0,3% HF (szybkość narastania potencjału w etapie potencjodynamicznym 500 mV/s).

FIG. 2. Current transient for potentiodymic and potentiostatic stages recorded at anodizing the Ti-6AI-7Nb alloy and titanium (for comparison) at 20 V for 2h in $1M H_3PO_4$ containing 0.3% HF (scan rate in the potentiodynamic stage 500 mV/s).

Na RYS. 4 obserwujemy powierzchnie stopu po anodowaniu w 1M H₃PO₄+ 0,2-0,4% wag. HF w 20 V przez 2h z szybkością narastania potencjału 500 mV/s. Przy anodowaniu w 0,2% wag. HF na ziarnach fazy β obserwujemy małe pory, na ziarnach fazy α regularne nanorurki (RYS. 4a,b). Nieregularne nanorurki na fazie beta oraz regularne na fazie alfa obserwujemy po anodowaniu w 0,3% wag. HF (RYS. 4c,d). Obie fazy pokryte regularnymi nanorurkami obserwujemy po anodowaniu w 0,4% wag. HF (RYS. 4e,f) jednak nanorurki na fazie beta mają grubsze ściany niż te na fazie alfa.



RYS. 3. przebieg krzywych prądowych zarejestrowanych podczas anodowania stopu Ti-6AI-7Nb przy różnych stężeniach jonów fluorkowych, a) 0,2% HF, b) 0,3% HF, c) 0,4% HF.

FIG. 3. Current transients recorded during potentiodynamic stage of anodizing of the Ti6Al7Nb alloy in 1M H_3PO_4 with different fluoride concentration, a) 0.2% HF, b) 0.3% HF, c) 0.4% HF.

FIG. 2 shows the typical current transients recorded during the anodizing of the Ti-6AI-7Nb alloy in 1M H₃PO₄ containing 0.3 wt% HF: The whole treatment consists of the potentiodynamic polarization from the OCP to 20 V with a scan rate of 500 mV/s, followed by the potentiostatic polarization at 20 V for further 2h. Similar current transients to potentiodynamic and potentiostatic polarization were observed during nanotube oxide layers formation on other metals, including also titanium [9]. However, contrary to constant current density increase observed at anodizing of pure Ti [10], during the potentiodynamic sweep to 20 V at the alloy Ti-6AI-7Nb anodizing the current transients show 2 peaks: the first at about 2-3 V due to oxygen evolution and the second at about 4-6 V linked probably to AI oxidation in the potentiostatic stage of anodizing the current density for the alloy decreases until the end of the treatment, while in the case of Ti a broad peak is seen at about 900 s of the anodizing (FIG. 2). According to [9,10] the broad peak, typically recorded in the potentiostatic stage of the process, indicates the dissolution of oxide before reaching final balance between both processes: oxide formation and oxide dissolution during nanotubes formation. Such the balance determines a steady-state oxide layer formation stage during anodizing of metals [11]. The detailed insight into the polarization curves for the Ti-6AI-7Nb alloy in 1M H₃PO₄ containing 0.2, 0.3 and 0.4 wt% HF (FIG. 3) shows different electrochemical behavior of the alloy depending on the amount of fluoride in anodizing electrolyte. The highest current density values were recorded for the samples anodized in the electrolyte containing 0.3 wt% HF. Moreover, whereas peaks for 0.2 and 0.4 wt% HF were recorded at 4 V, the peak for 0.3 wt% HF was shifted positively to 6 V. FIG. 4. shows nanotube oxide arrays on titanium alloy samples anodized in 1M H₃PO₄+0.2-0.4 wt% HF at 20 V for 2h with scan rate 500 mV/s. Small pits on β phase grains and regular nanotubes on α-phase are observed in 0.2 wt% HF (FIG. 4a,b). Irreqular tubes on β -phase and regular tubes on α -phase grains are seen after anodising in 0.3 wt% HF (FIG. 4c,d). Both phases are covered with regular nanotubes in the case of samples anodised in 0.4 wt% HF (FIG. 4e,f), but on β-phase nanotube walls are thicker than on α-phase.



RYS. 4. Obrazy SEM powierzchni nanorurek na Ti-6Al-7Nb (a, c, e - faza α ; b, d, f - faza β) otrzymanych przez anodowanie przy 20 V przez 2h w 1M H₃PO₄ zawierającym (a),(b) 0.2% HF; (c),(d) 0.3% HF; (e),(f) 0.4% wag. HF. FIG. 4. SEM images of nanotubes produced on the Ti-6Al-7Nb (a, c, e α -phase; b, d, f β -phase) by anodization at 20 V for 2h in 1M H₃PO₄ containing (a),(b) 0.2% HF; (c),(d) 0.3% HF; (e),(f)

0.4% wt. HF.

Wyniki analizy EDS (TABELA 1) powierzchni nanorurek na Ti-6Al-7Nb pokazują, że warstwa tlenkowa składa się z TiO₂, z niewielkimi ilościami Ti₂O₃, oraz tlenku glinu i niobu. Glin oraz niob są obecne w postaci najbardziej stabilnych tlenków Al₂O₃ oraz Nb₂O₃ [12]. RYS. 5 przedstawia zależność pomiędzy zawartością jonów fluorkowych w kwasie ortofosforowym, średnicą nanorurek, oraz ostatnią wartością prądu zarejestrowaną dla etapu potencjodynamicznego. Najwyższe wartości prądowe (RYS. 2 i 5) i ich związek z największymi średnicami nanorurek były zaobserwowane również dla tytanu anodowanego w tych samych warunkach [13]. EDS analysis of nanotubes formed on the Ti-6Al-7Nb alloy showed that those films are predominately TiO₂ with small amounts of Ti₂O₃, Al or Nb oxides (TABLE 1). Aluminium and niobium were present in their most stable oxidation states, Al₂O₃ and Nb₂O₃. The amount of alloying elements in the nanotube oxide layer was influenced by the underlying metal microstructure, where Nb was present in the β-phase and Al in the α-phase [12]. In FIG. 5 the relations between fluoride ions concentration in phosphate electrolyte, nanotube diameters and current density values at the end of potentiodynamic stage of polarization, are illustrated. The highest current density (FIG. 2 and 5) is linked to the biggest nanotube diameters, as it was observed in case of pure titanium anodised in the same conditions [13].



TABLE 1. Results of EDS analysis of nanotube layers obtained by anodizing at 20 V for 2h in 1M H_3PO_4 containing 0.2; 0.3; 0.4 wt% HF.

Fluoride concentration	0.2% HF 0.3% HF [weight %] [weight %]		6 HF ht %]	0.4% HF [weight %]		Compact oxide	
Phases	α	β	α	β	α	β	
Titanium	63.90	51.66	61.39	35.70	59.52	38.59	69.22
Oxygen	32.09	36.66	34.44	45.43	36.40	44.99	19.72
Aluminium	4.00	2.91	4.17	2.69	4.08	1.99	4.45
Niobium		8.77		16.18		14.43	6.53

Elektrochemiczne zachowanie niobu jest podobne do tytanu [11,15]. Anodowanie niobu prowadzi do powstawania w pierwszej kolejności NbO i NbO₂ przy potencjale korozyjnym, które następnie przy potencjale 20 V przekształcają sie w Nb₂O₅ zgodnie z równaniami 1-3 [16,17]:

2 w $10_2 \circ_5 2$ goal no 2 rownama marin r o [ro,	.,1.
Nb + $H_2O - 2e^- \rightarrow NbO + 2H^+$	(1)
NbO + $H_2O - 2e^- \rightarrow NbO_2 + 2H^+$	(2)
$2NbO_2 + H_2O - 2e^- \rightarrow Nb_2O_5 + 2H^+$	(3)

Proces rozpuszczania warstwy tlenkowej niobu (faza β) staje się bardziej intensywny wraz ze wzrostem stężenia HF [18], więc stężenie jonów fluorkowych jest kluczowym czynnikiem dla formowania nanorurek na Ti-6Al-7Nb. Formowanie nanorurek jest poprzedzone tworzeniem małych wżerów i porów w tlenku, i proces ten zachodzi efektywniej w wyższych wartościach prądowych. Dodatek 0,3% wag. HF w 1M H₃PO₄ oraz szybkość narastania potencjału 500 mV/s sa najodpowiedniejszą kombinacją czynników do uzyskania optymalnej równowagi pomiędzy utlenianiem i rozpuszczaniem tlenku prowadzącą do powstawania regularnych nanorurek na fazie alfa badanego stopu. Zaobserwowana zależność pomiędzy najwyższą wartością prądową w pierwszym etapie anodowania a największymi średnicami przy stężeniu 0,3% wag. HF spowodowana jest zwiększoną dyfuzją jonów fluorkowych w kierunku warstwy tlenkowej. Jak opisywano wcześniej [6-8] anodowanie dwufazowych stopów prowadzi do powstawania formowania niejednorodnych powierzchni tlenkowych poprzez wybiórcze rozpuszczanie mniej stabilnej fazy lub różną reaktywnością składników stopowych. Potwierdza to RYS. 4, na którym na fazie beta obserwujemy Due to chemical similarity of titanium and niobium [11,15] electrochemical behaviour of the Ti-6AI-7Nb electrode should be qualitatively similar to that of the titanium and niobium electrodes. Electrochemical oxidation of niobium electrode leads to formation of sub-oxides NbO and NbO₂ at the OCP, which partly transform into Nb₂O₅ oxide at 20 V, according to the equations 1-3 [16,17]:

$Nb + H_2O - 2e \rightarrow NbO + 2H^+$	(1)
$NbO + H_2O - 2e^- \rightarrow NbO_2 + 2H^+$	(2)
$2NbO_2 + H_2O - 2e^- \rightarrow Nb_2O_5 + 2H^+$	(3)

The dissolution process of niobium oxide (β -phase) (3) increases with increasing fluoride concentration [18], so the fluoride concentration is a crucial factor for nanotubes growth on Ti-6AI-7Nb. Under anodic polarisation niobium oxide films grow in conditions of high field [15]. The initial stage of anodising must be followed by the generation of small pits on oxide and the process is more likely at higher currents achieved. It explains two observed features of the obtained nanotubes; their biggest diameters and the highest concentrations of fluorides in surface layer. The addition of 0.3 wt% HF into 1M H₃PO₄ supporting electrolyte at anodizing with the applied scan rate (500 mV/s) proves to be the most favourable combination of both anions for setting up the conditions of optimal oxidation/dissolution equilibrium for the anodizing of α -phase grains. The clear relation between the highest currents during the first stage and the biggest diameters of nanotubes observed for 0.3 wt% HF containing electrolyte is explained with regard to easier transport of fluoride ions in oxide layers. As reported previously, anodiza-

nanorurki o mniejszych średnicach w porównaniu do regularnych nanorurek na fazie alfa. Morfologiczne i strukturalne właściwości formowanych warstw nanorurek na stopach są kluczowe dla ich medycznego zastosowania oraz zaawansowanych metod immobilizacji materiału biologicznego, które wymagają jednolicie porowatej powierzchni.



RYS. 5. Wykres zależności pomiędzy wartościami prądu podczas anodowania w 20 V a średnicą nanorurek otrzymywanych na Ti-6AI-7Nb przy różnych stężeniach jonów fluorkowych.

FIG. 5. Relationship between fluoride concentration, the current densities recorded at 20 V and nanotube diameters obtained for the Ti-6AI-7Nb alloy in 1M H_3PO_4 with different fluoride concentration.

tion of two-phase alloys [6-8] resulted in the formation of highly inhomogeneous surfaces due to selective dissolution of the less stable phase and/or different reaction rates of the different phases of the alloys. This is confirmed by our results in FIG. 4, where the β -phase grains are partially attacked with nanotube diameters smaller, and the remaining structure over α-phase covered with regular self-aligned pores. Structural and metallurgical aspects [19] of the formation of self-organized anodic oxide nanotube layers on alloys are crucial for medical application to the advanced techniques of biological media immobilization which require morphologically uniform surface.

Wnioski

Uzyskane wyniki anodowania Ti-6Al-7Nb potwierdzają zależność pomiędzy morfologią otrzymanych powierzchni nanorurek TiO₂ a stężeniem jonów fluorkowych w roztworze. Zawartość jonów fluorkowych powoduje różną reakcję elektrochemiczną na obu fazach stopu. Obserwujemy powstawanie regularnych nanorurek na obu fazach przy zawartości 0,4% wag. HF w 1M H₃PO₄ obserwując większą grubość ścianki na fazie β. Przy 0,2% wag. HF w 1M H₃PO₄ obserwujemy regularne nanorurki na fazie α , oraz niewielkie pory na fazie beta. Największą średnicę nanorurek na fazie alfa zaobserwowano po anodowaniu w 1M H₃PO₄ z dodatkiem 0,3% wag. HF przy szybkości narastania potencjału 500 mV/s w etapie potencjodynamicznym procesu anodowania. Te warunki zapewniają największą koncentrację jonów fluorkowych przy powierzchni warstwy nanorurek zawierających tlenki niobu. Uzyskane warstwy powinny zwiększyć adhezję osteoblastów na powierzchni implantu.

Podziękowania

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSzW w latach 2007-2009 jako projekt badawczy nr N507 082 31/2009.

Piśmiennictwo

[1] J.E.G Gonzalez, J.C.Mirza-Rosca, J. Electroanal. Chem. 1999; 471, 109.

[2] D.F. Williams, in Williams (Ed.) Biocompatibility of clinical implant materials, CRC Press, Boca Roton, FL, 1981, 45.

 [3] C. Fonseca, M.A. Barbosa, Corrosion Science 2001; 43, 547-559.
 [4] D. M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomson, Titanium in medicine. Berlin, Germany: Springer; 2001.

[5] P. Roy, D. Kim, I. Paramasivam, P. Schmuki, Electroch. Comun.; 2009, 11, 1001-1004.

[6] D. Velten, E. Eisenbarth, N. Schanne, J. Breme, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 2004, 15, 457-461.

[7] H. Tsuchiya et al. Electrochemistry Comunications 2007; 9, 2397-2402. B. Luo, H. Yang, S. Liu, W. Fu, P. Sun, M. Yuan, Y. Zhang, Z. Liu. Materials Letters 2008; 62, 4512-4515.

[8] G. Zorn, A. Lesman, I. Gotman. Surface & Coatings Technology 2006; 210, 612-618.

[9] J. M. Macak et al., Wiley InterScience 2005; OI:10.1002/jbm. a.30501.

[10] J.M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P.Schmuki, J. Electroanal. Chem. 2008; 621, 254-266.

Conclusions

Depending on fluoride ion concentrations in anodizing electrolyte morphologically different nanotubular layers have been obtained on Ti-6Al-7Nb implant alloy. The electrochemical behavior of both phases of the alloy differs due to fluoride concentrations. Self organized nanotubes are created on both phases (α and β) in 1M H₃PO₄ containing 0.4 wt% HF, though smaller pore size and thicker wall tubes are obtained on the β phase. For 0.2 wt% HF in 1M H₃PO₄ solution only α phase shows clear nanotubular structure, while the ß phase grains are not attacked. Uniform nanotubes with the biggest diameter are obtained on α phase grains of the alloy in 1M H₃PO₄ containing 0.3 wt% HF at scan rate of polarization 500 mV/s during potentiodynamic stage of anodizing. Such conditions assure the highest fluoride concentration in surface layer of nanotubes containing niobium oxide. Both features promise a proper coating for improved osteoblast cell adhesion on artificial implants.

Acknowledgement

This work was supported with funding from the Polish Ministry of Science and Higher Education under the N507 082 31/2009 project.

References

[11] E. Krasicka-Cydzik, The formation of thin anodic layers on titanium and its implant alloys in phosphoric acid solutions, University of Zielona Gora Press, 2003, ISBN 83-89321-80-7.

[12] M. Metikoš-Hukovič et al, Biomaterials 2003; 24, 3765-3775.
 [13] E. Krasicka-Cydzik, I. Glazowska, A. Kaczmarek, K. Bialas-Heltowski, Engineering of Biomaterials, 2008; 77-80, 46-48 and 48-51.

[14] J. Halbritter, Applied Physics, 1987, A 43, 1-28.

[15] I. Sieber, H. Hildebrand, A. Friedrich, P. Schmuki, Electrochem. Comm. 2005; 7, 97-100.

[16] M.B. Freitas, L. Bulhoes, J. Appl. Electrochem, 1997; 27, 612-615.

[17] K.E. Heusler, M. Schultze, Electrochemica Acta, 1975, 20, 237-244.

[18] G.A. El-Mahdy, Thin Solid Films, 1997; 307, 141-147.

[19] De-Sheng Kong, Langmuir 2008, 24, 5324-5331.

.

[20] H. Tsuchiya, T. Akaki, J. Nakata, D. Terada, N. Tsuji, Y. Koizumi, Y. Minamino, P. Schmuki, S. Fujimoto, Electrochim. Acta, 2009, doi:10.1016/j.electacta.2009.02.038.

PORÓWNANIE POWŁOK HA OTRZYMANYCH W METODZIE HYDROTERMALNEJ Z ROZTWORU ZAWIERAJĄCEGO EDTA-Ca²⁺-PO₄³⁻ LUB ROŻTWORU HANKA NA CZYSTYM Ti I Ti IMPLANTOWANYM JONAMI Ca

A. STRZAŁA*, B. PETELENZ, J. KWIATKOWSKA, B. RAJCHEL

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ PAN, UL. RADZIKOWSKIEGO 152, 31-342 KRAKÓW, POLSKA * E-MAIL: ALICJA.STRZALA@IFJ.EDU.PL

Streszczenie

W celu otrzymania biozgodnej i bioaktywnej warstwy, która poprawi integrację protezy stawu biodrowego z kością, przy użyciu metody hydrotermalnej formowano hydroksyapatyt Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂, HA na podłożach z czystego tytanu oraz tytanu implantowanego jonami Ca. Do syntezy HA użyto dwóch różnych roztworów: jednego zawierającego EDTA, jony wapnia i fosforu oraz drugiego, którym był roztwór Hanka, którego skład i stężenie soli są podobne do składu i stężenia soli osocza krwi ludzkiej. Budowę cząsteczkową tak otrzymanych warstw określono przy użyciu mikrospektroskopii ramanowskiej.

W artykule dyskutowana jest efektywność formowania HA w tych roztworach przy użyciu metody hydrotermalnej i wpływ stanu podłoża na procesy osadzania HA.

Słowa kluczowe: hydroksyapatyt, synteza hydrotermalna, mikrospektroskopia Ramana, implantacja jonowa Ca

[Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 24-29]

Wprowadzenie

Hydroksyapatyt Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ (HA) jest mineralnym składnikiem kości, więc jego biozgodność jest doskonała [1]. Dlatego syntetyczny HA posiada liczne zastosowania biomedyczne, zarówno w ortopedii jak i stomatologii [2]. Z powodu słabych właściwości mechanicznych [3] HA nie może być stosowany samodzielnie jako materiał na implanty. HA jest więc stosowany jako materiał pokryciowy na protezach metalowych wykonanych np. z tytanu czy jego stopów. Tytan jest jednym z najczęściej stosowanych materiałów do produkcji endoprotez. Sam tytan jest materiałem biozgodnym [4], ale jego osteointegracja jest stosunkowo słaba w porównaniu do materiałów zawierających fosforan wapnia. Dlatego użycie powłok HA na implantach Ti może zredukować ryzyko przedwczesnego poluzowania się protezy.

Stosuje się różne metody formowania powłok HA na Ti i jego stopach: napylanie plazmowe [2,3,5-8], metody hydrotermalne [1,9-20], metody jonowe (implantacja jonowa [4,21], napylanie jonowe [21], mieszanie jonowe [22]), metody chemiczne (np. zol-żel [23]), ablacja laserowa czy pulsowe osadzanie laserowe (PLD) [3,25]).

Metody jonowe [4,21,22] pozwalają otrzymać warstwy o grubości kilkudziesięciu nm do kilku µm, stosunku zawartości Ca/P zbliżonym do składu chemicznego naturalnego

COMPARISON OF HA COATINGS OBTAINED BY HYDROTHERMAL METHOD USING EDTA-Ca²⁺-PO₄³⁻ SOLUTION OR HANK'S SOLUTION ON PURE TI AND ON TI IMPLANTED WITH Ca IONS

A. STRZAŁA*, B. PETELENZ, J. KWIATKOWSKA, B. RAJCHEL

Institute Of Nuclear Physics, Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków, Poland * e-mail: Alicja.Strzala@ifj.edu.pl

Abstract

In order to obtain a biocompatible and bioactive coating that improves hip joint endoprosthesis integration with bone, hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$, HA, was formed on pure titanium and Ca ions implanted titanium substrates using hydrothermal method. To synthesize HA two different solutions were used: one containing EDTA, calcium and phosphorus ions, and the other which was Hank's solution whose salt composition is similar to the human blood plasma. The molecular composition of as deposited coatings was investigated by means of Raman micro-spectroscopy.

The effectiveness of the solutions in HA forming by the hydrothermal method and the influence of the substrate condition are discussed.

Keywords: hydroxyapatite, hydrothermal synthesis, Raman micro-spectrometry, Ca ion implantation

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 24-29]

Introduction

Hydroxyapatite $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (HA) is the mineral bone component, so, its biocompatibility and bioactivity is excellent [1]. That is why synthetic HA has numerous biomedical applications, both orthopaedic and dental [2]. Due to its poor mechanical properties [3] HA cannot be used as a bulk implant material. HA is therefore used as a coating material on metallic implants, such as titanium and its alloys. Titanium is one of the most widely used materials in endoprosthesis fabrication. Titanium itself is a biocompatible implant material [4], but its osseointegration is relatively poor, as compared to calcium phosphate materials. Therefore using HA coatings on Ti implants may reduce the risk of premature loosening of the prosthesis.

There are different methods used for forming HA coatings on Ti and its alloys: plasma spraying [2,3,5-8], hydrothermal methods [1,9-20], ion methods (ion implantation [4,21], ion sputtering [21], ion mixing [22]), chemical methods (i.e. sol-gel [23], laser ablation or pulsed laser deposition (PLD) [3,25]).

Ion methods [4,21,22] enable obtaining coatings which are several tens of nm to several μ m, Ca/P ratio close to the chemical composition of natural hydroxyapatite, but they require using commercial HA powders or plates. Also by laser ablation deposition [3,25] as initial material commercial HA powders should be used, and coatings obtained reach the thickness of several μ m. Chemical methods [23], as well as hydrothermal method [1,9-20], enable obtaining of HA simple and relatively cheap reagents. hydroksyapatytu, wymagają jednakże użycia komercyjnie dostępnych proszków i płytek HA. Podobnie przy osadzaniu metodą ablacji laserowej [2,25] jako materiału wyjściowego należy użyć komercyjnych proszków HA, a otrzymane w tym procesie warstwy osiągają grubość kilku μm. Metody chemiczne [23], podobnie jak metoda hydrotermalna [1,9-20] pozwalają na uzyskanie HA z prostych i stosunkowo niedrogich reagentów. Najczęściej jednak metody te są stosowane do otrzymania proszków HA, wykorzystywanych do formowania warstw HA na podłożach metalicznych [26-28].

Obecnie najczęściej stosowaną metodą pokrywania powierzchni metalicznych hydroksyapatytem jest metoda napylania plazmowego (plasma spraying) [2,3,5-8]. Jednakże metoda ta ma liczne wady [2]: słaba adhezja powłoki HA do podłoża, niska stabilność mechaniczna powłoki i niejednorodność mikrostruktury i krystaliczności powłok. Metoda hydrotermalna z kolej jest stosowana głównie jako metoda wspomagająca krystalizację warstwy HA otrzymanej innymi metodami, bądź jako metoda przygotowania powierzchni [1], bądź jako metoda końcowej obróbki powierzchni [9-15]. Pomimo licznych zalet [16], jak: możliwość otrzymania materiałów wysokiej czystości, jednorodnej krystaliczności, możliwości zastosowania metody dla wielu materiałów, otrzymywania mikro- i nanocząstek o małym rozrzucie rozmiarów, użytkowanie mało skomplikowanej aparatury i niskie zapotrzebowanie energetyczne jest to metoda ciągle rzadko stosowania do syntezy powłok HA na podłożach metalicznych. Niewielu badaczy pokrywa powierzchnię tytanu warstwa hydroksyapatytu używając metody hydrotermalnej jako metody otrzymania hydroksyapatytu i osadzenia go na podłożu w trakcie jednej reakcji. Do otrzymania powłok HA na drodze syntezy hydrotermalnej używane są różne roztwory, jednym z nich jest roztwór zawierający EDTA4-, Ca2+ i PO₄ - [20,21], innymi – roztwór Hanka [4] czy sztuczne osocze (SBF, Simulated Body Fluid) [22].

Implantacja jonów wapnia do podłoży Ti może odgrywać znaczącą rolę w promowaniu depozycji HA, poprawie właściwości mechanicznych Ti, odporności na korozję i jego biozgodności [29-31]. Zaimplantowane jony Ca umiejscowione blisko powierzchni w obecności SBF czy roztworu Hanka mogą zostać zmienione w CaO, Ca²⁺, co ułatwia strącanie HA [30,31].

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu przygotowania i modyfikacji zaimplantowanymi jonami Ca powierzchni Ti na skład i parametry formowania powłoki HA metodą hydrotermalną, używając roztworu zawierającego EDTA⁴⁻, Ca²⁺ i PO₄³⁻ oraz roztworu Hanka.

Materiały i metody

Wszystkie próbki zostały przygotowane do osadzania HA metodą hydrotermalną w autoklawie umożliwiającym przeprowadzanie reakcji w temperaturze do 300°C i pod ciśnieniami do 20 MPa, który dodatkowo nie wymaga używania dużych objętości używanych roztworów (Autoklaw Laboratoryjny Model II, Roth, Niemcy).

Dostępny na rynku czysty (99,9%) tytan pocięto na kawałki i użyto jako podłoży. Zostały one odtłuszczone w kąpieli ultradźwiękowej przez 10 minut w każdym z następujących rozpuszczalników: heksan, aceton i etanol [32]. Po każdym rozpuszczalniku próbki płukano wodą dejonizowaną i suszono na powietrzu. W przypadku osadzania HA z roztworu Hanka, kawałki metalu były dodatkowo trawione w mieszaninie kwasu fluorowodorowego i nadtlenku wodoru (40% HF + 30% H_2O_2 + 3% H_2O_2 10:1:100 v/v/v), a następnie płukane wodą dejonizowaną.

However, these methods are mainly used for obtaining of HA powders, used for forming of HA coatings on metallic substrates [26-28].

Nowadays the most widely used method for metallic substrates HA coating is plasma spraying method [2,3,5-8]. This method, however, has numerous disadvantages [2]: weak adhesion between HA coating and the substrate, low mechanical stability of the coating and coating microstructure and crystallinity inhomogenity. Hydrothermal method is mainly used as HA coating crystallization enhancing method for coatings obtained using other methods, surface preparation method [1] or as a method used for treatment after deposition [9-15]. Despite numerous advantages [16] such as: ability to obtain materials of high purity, homogenous crystallinity, possibility of using the method for various materials, obtaining micro- and nanoparticles of small dimension diversity, using of uncomplicated equipment, low energy demand, it is still rarely used for HA coatings synthesis on metallic substrates.

Not many researchers use the hydrothermal method for HA coating on titanium substrate as a method for synthesising and deposition of HA in one process. Different solutions are used to obtain HA coating, one of them is a solution containing EDTA⁴⁻, Ca²⁺ and PO₄³⁻[20,21], another – Hank's solution [4] or simulated body fluid (SBF) [22].

Implantation of Ca ions into Ti substrates may plays an important role in promoting HA deposition, enhancing Ti mechanical properties, corrosion resistance and its biocompatibility [29-31]. The implanted Ca ions which are located near the surface in the presence of SBF or Hank's solution may be converted into CaO, Ca²⁺ [8] which promotes HA precipitation [30,31].

The purpose of the present study was to determine the influence of surface preparation and modification by Ca ion implantation on molecular composition and formation parameters of HA coatings formed by the hydrothermal method, using EDTA⁴⁻, Ca²⁺ and PO₄³⁻ solution or Hank's solution.

Materials and Methods

All samples were prepared for HA deposition using the hydrothermal method in an autoclave enabling reactions in temperatures up to 300°C and under pressures up to 20 MPa which additionally does not require using large volumes of solutions used (Laboratory Autoclave Model II, Roth, GE).

Commercially available pure (99.9%) titanium pieces were used as substrates. They were degreased in the ultrasonic bath for 10 minutes in each of the following solvents: hexane, acetone and ethanol [32]. After each solvent use the samples were rinsed with deionised water and dried in ambient air. In the case of HA precipitation from the Hank's solution, the metal pieces were additionally etched in a mixture of hydrofluoric acid and hydrogen peroxide (40% HF + 30% H_2O_2 + 3% H_2O_2 10:1:100 v/v/v) and then rinsed with deionised water.

The reference HA was purchased from Merck, DE. All other reagents were analytical grade (POCh, PL), used without further purification.

The two solutions used as sources of Ca^{2+} and PO_4^{3-} ions were the following:

(A) Hank's solution (TABLE 1)

(B) a solution containing 0.2 M Na₂EDTA, 0.05 M NaH₂PO₄ \cdot 2H₂O, 0.5 M CaCl₂ \cdot 6H₂O and 1 M NaOH to adjust the solution pH.

The as prepared substrates were then placed in the autoclave containing 50 cm^3 of the appropriate solution and heated to the temperature from 120° C to 150° C (for A) or 200° C (for B) during 0.5 to 7.5 h.

HA używany jako próbka odniesienia został zakupiony od firmy Merck, Niemcy. Wszystkie pozostałe reagenty były czystości do analizy (czda) (POCh, Polska) i zostały użyte bez dalszego oczyszczania.

Dwa roztwory użyte jako źródła jonów Ca2+ i PO43- były następujące:

(A) roztwór Hanka (TABELA 1)

(B) roztwór zawierający 0,2 M Na₂EDTA, 0,05 M NaH₂PO₄ · 2H₂O, 0.5 M CaCl₂ · 6H₂O i 1 M NaOH do osiągnięcia odpowiedniego pH roztworu.

Tak przygotowane substraty umieszczano w autoklawie zawierającym 50 cm³ odpowiedniego roztworu i podgrzewane do temperatury od 120°C do 150°C (dla A) lub 200°C (dla B) przez 0,5 do 7,5h.

Niektóre próbki tytanu zostały zaimplantowane jonami Ca o koncentracji 5.1016 jonów na cm2, na implantatorze jonowym skonstruowanym w IFJ PAN, przy energii implantacji równej 25 keV, a później prowadzono syntezę hydrotermalną w roztworze Hanka w celu określenia wpływu implantacji jonami Ca na szybkość osadzania, jednorodność i wydajność procesu.

Tak otrzymane próbki były analizowane przy użyciu konfokalnej mikrospektroskopij Ramana o wysokiej rozdzielczości na spektrometrze Nicolet Almega XR oraz przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) na dyfraktometrze Panalytical X'PERT PRO.

Wyniki i dyskusja

W roztworze zawierającym EDTA strącanie HA przebiegało zgodnie z równaniem [21]:

10 Ca (EDTA)²⁻ + 6 HPO₄²⁻ + 4 H₂O \rightarrow

Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ + 10 H(EDTA)³⁻ + 2 OH⁻, podczas gdy w roztworze Hanka reakcja przebiegała na-

stępująco: 10 Ca^{2+} + 2 OH^{-} + 6 $PO_4^{3-} \rightarrow Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (2)

Widma ramanowskie powłok HA otrzymanych z roztworu Hanka i roztworu zawierającego EDTA pokazano na RYS. 1.

Pasma pochodzące od wibracji grup cząstek wchodzących w skład hydroksyapatytu są następujące: v1 PO43v₂ PO₄³⁻, v₃ PO₄³⁻, v₄ PO₄³⁻ i v₁ OH⁻ [30-37]. W TABELI 2 wymieniono główne pasma ramanowskie dla próbek HA.

We wszystkich przypadkach linia ramanowska przypisana do PO₄³⁻ v₁ (~960 cm⁻¹) była bardzo intensywna i ostra. Dla HA otrzymanego z roztworu zawierającego EDTA zaobserwowano dodatkowe piki 1352 i 1600 cm⁻¹. Te piki sa charakterystyczne dla wibracji C-C w graficie (odpowiednio: piki D i G). Mogą one pojawiać się w wyniku termicznego rozkładu EDTA, który można opisać reakcją:

$$C_{10}H_{16}N_2O_8 \rightarrow 10 \text{ C} + 8 \text{ H}_2\text{O} + N_2$$
 (3)

W roztworach Ca-EDTA powłoki były formowane stosunkowo szybko (35-90 min), ale zawsze były one zanieczyszczone węglem i wykazywały bardzo słabą adhezję. Ponieważ w trakcie przechowywania powłoki spontanicznie się odłupywały, zrezygnowano z przeprowadzania dalszych badań. R.Z. LeGeros i wsp. [41,42] stwierdzili, że dodatek wegla do powłok HA powoduje niekorzystne zmiany w krystaliczności HA i jego rozpuszczalności, ponieważ wraz ze wzrostem zawartości węgla w powłoce HA zmniejszały się rozmiary krystalitów i zwiększało się tempo uwalniania Ca.

W przypadku roztworu Hanka formowanie się powłoki HA przebiegało wolniej, zaobserwowano zależność szybkości formowania się powłoki od temperatury, czego należało się spodziewać. Powłoki te charakteryzowały się większą trwałością, więc oczekują na testy mechaniczne.

TABELA 1. Skład roztworu Hanka. TABLE 1. Composition of the Hank's solution.

Składnik Component	llość [g] Amount [g]
NaCl	8.00
NaHCO ₃	0.35
KCI	0.40
KH ₂ PO ₄	0.06
MgCl ₂ ·6H ₂ O	0.10
CaCl ₂	0.14
Na ₂ HPO ₄ ·2H ₂ O	0.06
MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.06
Woda / Water	1000

Some of the titanium samples were implanted with 5.10¹⁶ ions per cm² Ca ions, on the home-made IFJ PAN implanter, at the energy of 25 keV, and then treated with the Hank's solution to determine the influence of Ca ion implantation on precipitation speed, uniformity and efficiency.

The as received coatings were examined by means of the high resolution, confocal Raman microspectroscopy using a Nicolet Almega XR spectrometer and X-ray diffraction (XRD) using Panalytical X'PERT PRO diffractometer.

Results and Discussion

(1)

In the EDTA containing solution, HA precipitation occurred as indicated by the reaction [21]:

10 Ca (EDTA)²⁻ + 6 HPO₄²⁻ + 4 H₂O \rightarrow

Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂ + 10 H(EDTA)³ + 2 OH⁻,

whereas in the Hank's solution the reaction was a follows: $10 \text{ Ca}^{2+} + 2 \text{ OH}^{-} + 6 \text{ PO}_4^{3-} \rightarrow \text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ (2)

(1)

The Raman spectra of hydroxyapatite coatings obtained from the Hank's solution and the solution containing EDTA are shown in FIG. 1.

The bands associated with the vibrations of the molecular groups occurring in hydroxyapatite are: v1PO43-, v2PO43-, v3 PO_4^{3-} , $v_4 PO_4^{3-}$ and $v_1 OH^{-}$ [9-16]. In TABLE 2 the main Raman lines from the HA samples are listed.

In all cases the Raman line assigned to the $PO_4^{3-}v_1$ (~960 cm⁻¹) was very intense and sharp. For HA obtained from the solution containing EDTA additional peaks at 1352 and 1600 cm⁻¹ were observed. These peaks are typical of C-C vibrations in graphite (D and G peaks, respectively). They may result from thermal decomposition of ETDA which can be represented by the reaction:

 $C_{10}H_{16}N_2O_8 \rightarrow 10 \text{ C} + 8 \text{ H}_2O + N_2.$

In the Ca-EDTA solutions the coatings were formed relatively fast (35-90 min) but they were always carboncontaminated and showed very poor adhesion. Since they were spontaneously peeling off during the storage, they were not examined further. R.Z. LeGeros et al. [41,42] claim that the addition of carbon to the HA coatings causes disadvantageous changes in HA crystallinity and sollubility because the higher the carbon concentration in the HA coating is, the smaller the crystallites and the higher the Ca release rate.

In the case of the Hank's solution, HA coating formation proceeded more slowly, with the expected dependence of the formation rate on the temperature. The coatings showed better durability than in the former case, so the samples are waiting for mechanical tests.



RYS. 1. Widma ramanowskie dostęnego na rynku HA (a), HA otrzymanego z roztworu Hanka (b), HA otrzymanego z roztworu zawierającego EDTA (c). FIG. 1. Raman spectra of the commercially available HA (a), HA obtained from Hank's solution (b), HA obtained from solution containing EDTA (c).

TABELA 2. Linie ramanowskie obserwowane dla próbek HA; vw – pasmo bardzo słabe, w – pasmo słabe, m – pasmo o średniej intensywności, s – pasmo o wysokiej intensywności. TABLE 2. Raman lines observed for the HA samples; vw – very weak line, w – weak line, m – medium intensity line, s – strong line.

Wibracja	Odnośnik literaturowy	Czysty HA	HA otrzymany z roztworu Hanka po implantacji jonami Ca	HA otrzymany z roztworu Hanka	HA otrzymany z roztworu EDTA-Ca
Vibration	References	Pure HA (Merck)	HA obtained from Hank's solution after Ca ions implantation	HA obtained from Hank's solution	HA obtained from EDTA-Ca solution
PO ₄ ³⁻ V ₂	[33-40]	431 w	430 w	-	-
PO ₄ ³⁻ V ₄	[33-40]	591 w	588 w	-	526 vw
PO ₄ ³⁻ V ₁	[33-40]	962 s	960 s	966 s	967 s
PO ₄ ³⁻ V ₃	[33-40]	1049 w	1035 vw	1081 w	-
OH v ₁	[34,35,37]	3575 m	3573 vw	3678 w	3565 vw

Chemiczne zaburzenie powłoki pasywacyjnej TiO₂ było korzystne z punktu widzenia procesu formowania powłoki – kiedy powierzchnia Ti była wytrawiana w mieszaninie HF i H_2O_2 , depozycja była bardziej wydajna (pod względem szyb-kości depozycji, grubości i jednorodności warstwy), chociaż jednorodność powłoki (obserwowana pod mikroskopem spektrometru Ramana) wciąż nie była satysfakcjonująca. Analiza XRD wykazała, że grubość i jednorodność warstw nie była wystarczająca, ponieważ główny przyczynek do widm XRD pochodził od substratu Ti.

Implantacja jonami Ca również zdaje się wspierać depozycję HA. Widmo ramanowskie HA otrzymanego z roztworu Hanka na substracie Ti implantowanym jonami Ca zostało pokazane na RYS. 2. Chemical disturbance of the TiO₂ passivation layer was favourable for the coating process – when the Ti surface was etched in the HF and H_2O_2 mixture the deposition was more efficient (in terms of the deposition rate, coating thickness and uniformity), although coating uniformity (observed under the microscope of the Raman spectrometer) was still not satisfactory. The XRD analysis showed that the thickness and uniformity of the layers were not satisfactory as the main contribution to the XRD patterns arised from Ti substrate.

Ca ion implantation also seems to promote the HA deposition. The Raman spectrum of HA obtained from the Hank's solution on Ca ions implanted Ti substrate is shown in FIG. 2.



FIG. 2. Raman spectrum of HA obtained from the Hank's solution on Ca ions implanted Ti substrate.

Wszystkie piki pojawiające się w przypadku analizy czystego HA pojawiają się w przypadku powłoki HA otrzymanej z roztworu Hanka na Ti implantowanym jonami Ca. Powłoki były bardziej jednorodne (oceniając na podstawie obrazu z mikroskopu optycznego), grubość powłok również wzrosła w porównaniu do syntezy na czystym Ti.

Wnioski

1. Przygotowanie substratu Ti odgrywa istotną rolę w osadzaniu HA. Implantacja jonami Ca wspiera formowanie powłok – ich jednorodność i grubość. Co więcej, częściowy rozkład pasywnej warstwy TiO₂ wspomaga strącanie HA na podłożu tytanowym.

2. Synteza hydrotermalna z użyciem roztworu zawierającego Ca-EDTA umożliwia uzyskanie warstwy HA w stosunkowo krótkim czasie. Jakkolwiek rozkład EDTA, którego w naszym eksperymencie nie można kontrolować, jak również słaba jakość otrzymanych powłok HA powodują, że ta metoda (A) nie jest rekomendowana do stosowania. Rozkład EDTA może skutkować zwiększoną rozpuszczalnością warstwy, co jest niekorzystne z punktu widzenia wszczepiania endoprotez stawowych.

3. Bardziej obiecująca jest metoda (B) otrzymywania warstw HA, więc dopracowanie jej warunków (temperatury, ciśnienia par, stężenia soli w roztworze) w celu poprawy jakości powłok będzie przedmiotem dalszych badań.

Podziękowania

Niniejsza praca była częściowo finansowana w ramach następujących projektów: ERA NET MNT/90/2006, 117/ ERA/2006/2, "Nowa generacja biomateriałów opartych na tytanie"; SPO WKP_1/1.4.3/1/2004/90/90/186, "Nanotechnologia złożonych powłok dla specjalnych zastosować medycznych i przemysłowych". All peaks appearing for pure HA can be observed for HA coating obtained from the Hank's solution on Ti implanted with Ca ions. The coatings were more uniform (assessing from optical microscope view) and the coating thickness also improved in comparison with synthesis on pure Ti.

Conclusions

1. Ti substrate preparation played an important role in HA deposition. Ca ion implantation promotes the HA coating formation – its uniformity and thickness. Moreover, TiO_2 passivation layer partial decomposition facilitates HA precipitation on titanium substrate.

2. Hydrothermal synthesis using Ca-EDTA solution enables obtaining HA coating in relatively short time. However, the decomposition of EDTA which could not be controlled in our experiment, as well as poor quality of the obtained HA coating, make the method (A) not recommendable. EDTA decomposition may result in increased solubility of the HA coating which is unfavourable for the prostheses implantation purpose.

3. The method (B) of HA deposition seems much more promising, so that adjusting its conditions (temperature, vapour-phase pressure, salt concentration in solution) to improve the quality of the coatings will be the subject of further investigations.

Acknowledgements

This work was partly supported by the following projects: ERA NET MNT/90/2006, 117/ERA/2006/2, "New generation of titanium based biomaterials"; SPO WKP_1/1.4.3/1/2004/ 90/90/186, "Nanotechnology of complex coatings for special medical and industrial application".

Piśmiennictwo

[1] Zhang Y., Fu T., Han Y., Wang Q., Zhao Y., Xu K.: In vitro and in vivo tests of hydrothermally synthesised hydroxyapatite coating. Biomolecular Engineering 19 (2002) 57-61.

[2] Chang C., Huang J., Xia J., Ding C.: Study on crystallization kinetics of plasma sprayed hydroxyapatite coating. Ceramics International 25 (1999) 479-483.

[3] Sato M., Slamovich E., Webster T.: Enhanced osteoblast adhesion on hydrothermally treated hydroxyapatite/titania/poly(lactideco-glycolide) sol-gel titanium coatings. Biomaterials 26 (2005) 1349-1357.

[4] Hamada K., Kon M., Hanawa T., Yokoyama K., Miyamoto Y., Asaoka K.: Hydrothermal modification of titanium surface in calcium solutions. Biomaterials 23 (2002) 2265-2272.

[5] Greenspan D.C.: Bioactive ceramic implant materials. Current Opinion in Solid State and Materials Science 4 (1999) 389-393.

[6] Ducheyne P., Qiu Q.: Bioactive ceramics: the effect of surface reactivity on bone formation and bone cell function. Biomaterials 20 (1999) 2287-2303.

[7] Ozeki K., Aoki H., Fukui Y.: Effect of pH crystallization of sputtered hydroxyapatite film under hydrothermal conditions at low temperature. Journal of Material Science 40 (2005) 2837-2842.

[8] Choi J.-M., Kim H.-E., Lee I.-S.: Ion-beam-assisted deposition (IBAD) of hydroxyapatite coating layer on Ti based metal substrate. Biomaterials 21 (2000) 469-473.

[9] Huang Y., Qu Y., Yang B., Li W., Zhang B., Zhang X.: In vivo biological responses of plasma sprayed hydroxyapatite coatings with an electric polarized treatment in alkaline solution. Materials Science and Engineering C 29 (2009) 2411-2416.

[10] d'Haese R., Pawlowski L., Bigan M., Jaworski R., Martel M.: Phase evolution of hydroxyapatite coatings suspension plasma sprayed using variable parameters in simulated body fluid. Surface and Coatings Technology 204 (2010) 1236-1246.

[11] Bai X., Sandukas S., Appleford M.R., Ong J.L., Rabiei A.: Deposition and investigation of functionally graded calcium phosphate coatings on titanium. Acta Biomaterialia 5 (2009) 3563-3573.

[12] Chen X-B, Li Y-C., Du Plessis J., Hodgson P.D., Wen C.: Influence of calcium ion deposition on apatite-inducing ability of porous titanium for biomedical applications. Acta Biomaterialia 5 (2009) 1808-1820.
[13] Ioku K., Kawachi G., Sasaki S., Fujimori H., Goto S.: Hydrothermal preparation of tailored hydroxyapatite. Journal of Materials Science 41 (2006) 1341-1344.

[14] Liu F., Song Y., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L.: Formation characterization of hydroxyapatite on titanium by microarc oxidation and hydrothermal treatment. Journal of Bioscience and Bioengineering 100 (2005) 100-104.

[15] Liu F., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L.: Formation of hydroxyapatite on Ti-6AI-4V alloy by microarc oxidation and hydrothermal treatment. Surface and Coatings Technology 199 (2005) 220-224.
[16] Liu F., Wang F., Shimizu T., Igarashi K., Zhao L.: Hydroxyapatite formation on oxide films containing Ca and P by hydrothermal treatment. Ceramics International 32 (2006) 527-531.

[17] Huang P., Xu K., Han Y.: Hybrid process of microarc oxidation and hydrothermal treatment of titanium implant. Journal of Porous Materials 11 (2004) 41-45.

[18] Byrappa K., Adschiri T.: Hydrothermal technology for nanotechnology. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials 53 (2007) 117-166.

[19] Najdoski M.Z., Majhi P., Grozdanov I.S.: A simple chemical method for preparation of hydroxyapatite coatings on Ti_eAI_4V substrate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 12 (2001) 479-483.

[20] Fujishiro Y., Fujimoto A., Sato T., Okuwaki A.: Coating of hydroxyapatite on titanium plates using thermal dissociation of calcium-EDTA chelate complex in phosphate solutions under hydrothermal conditions. Journal of Colloid and Interface Science 173 (1995) 119-127.

[21] Fujishiro Y., Nishino M., Sugimori A., Okuwaki A., Sato T.: Coating of hydroxyapatite on various substrates via hydrothermal reactions of Ca(edta)²⁻ and phosphate. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 12 (2001) 333-337.

[22] Calixto de Andrade M., Tavares Filgueiras M., Ogasawara T.: Hydrothermal nucleation of hydroxyapatite on titanium surface. Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 505-510. [23] Cui F.Z., Luo Z.S., Feng Q.L.: Highly adhesive hydroxyapatite coatings on titanium alloy formed by ion beam assisted deposition. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 8 (1997) 403-405.

[24] Yoshinari M., Ohtsuka Y., Derand T.: Thin hydroxyapatite coating produced by the ion beam dynamic mixing method. Biomaterials 15 (1994) 529-535.

[25] Cleries L., Fernandez-Pradas J.M., Sardin G., Morenza J.L.: Application of dissolution experiments to characterize the structure of pulsed laser-deposited calcium phosphate coatings. Biomaterials 20 (1999) 1401-1405.

[26] Oliveira G.M., Ferraz M.P., Gonzalez P.G., Serra J., Leon B., Perez-Amor M., Monteiro F.: PLD bioactive ceramic films: the influence of CaO-P₂O₅ glass additions to hydroxyapatite on the proliferation and morphology of osteoblastic like-cells. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 19 (2008) 1775-1785.

[27] Cleries L., Martinez E., Fernandez-Pradas J.M., Sardin G., Esteve J., Morenza J.L.: Mechanical properties of calcium phosphate coatings deposited by laser ablation. Biomaterials 21 (2000) 967-971.

[28] Hu J., Russell J.J., Ben-Nissan B.: Production and analysis of hydroxyapatite from Australian corals via hydrothermal process. Journal of Materials Science Letters 20 (2001) 85-87.

[29] Pham M. T., Reuther H., Matz W., Mueller R., Steiner G., Oswald S., Zyganov I.: Surface induced reactivity for titanium by ion implantation. Journal of Marerials Science: Materials in Medicine 11 (2000) 383-391.

[30] Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J. A., Barcz A., Sobczak J. W., Biliński A., Lewandowska-Szumieł M., Rajchel B.: Effect of calcium-ion implantation on the corrosion resistance and biocompatibility of titanium. Biomaterials 22 (2001) 2139-2151.

[31] Pecheva E. V., Pramatarova L. D., Maitz M. F., Pham M. T., Kondyuirin A. V.: Kinetics of hydroxyapatite deposition on solid substrates modified by sequential implantation of Ca and P ions Part I. FTIR and Raman spectroscopy study. Applied Surface Science 235 (2004) 176-181.

[32] Raikar G., Geregory J., Ong J., Lucas L., Lemons J., Kawakara D., Nakamura M.: Surface characterization of titanium implants. Journal of Vacuum Science and Technology A13 (1995) 2633-2637.

[33] Aminzadeh A.: Fluorescence bands in the FT-Raman spectra of some calcium minerals. Spectrochimica Acta PartA53 (1997) 693-697. [34] Cusco R., Guitian F., de Aza S., Artus L.: Differentiation between hydroxyapatite and β -tricalcium phosphate by means of μ -Raman spectroscopy. Journal of the European Ceramic Society 18 (1998) 1301-1305.

[35] Penel G., Leroy G., Rey C., Sombret B., Huvenne J.P., Bres E.: Infrared and Raman microspectrometry study of fluor-fluor-hydroxy and hydroxy-apatite powders. Journal of Materials Science: Materials in Medicine 8 (1997) 271-276.

[36] Shimoyama M., Ninomiya T., Ozaki Y.: Nondestructive discrimination of ivories and prediction of their specific gravity by Fourier-transform Raman spectroscopy and chemometrics. Analyst 128 (2003) 950-953.

[37] de Mul F.F.M., Hottenhuis M.H.J., Bouter P., Greve J., Arends J., ten Bosch J.J.: Micro-Raman line broadening in synthetic carbonated apatite. Journal of Dental Research 65 (1986) 437-440.

[38] Li H., Ng B.S., Khor K.A., Cheang P., Clyne T.W.: Raman spectroscopy determination of phases within thermal sprayed hydroxyapatite splats and subsequent in vitro dissolution examination. Acta Materialia 52 (2004) 445-453.

[39] Silva C.C., Sombra A.S.B.: Raman spectroscopy measurements of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying. Journal of Physics and Chemistry of Solids 65 (2004) 1031-1033.

[40] Penel G., Delfosse C., Descamps M., Leroy G.: Composition of bone and apatitic biomaterials as revealed by intravital Raman microspectroscopy. Bone 36 (2005) 893-901.

[41] LeGeros R.Z., Trautz O.R., LeGeros J.P., Klein E., Shirra W.P.: Apatite Crystallites: Effects of Carbonate on Morphology. Science 155 (1967) 1409-1411.

[42] Yao F., LeGeros J.P., LeGeros R.Z.: Simultaneous incorporation of carbonate and fluoride in synthetic apatites: Effect on crystallographic and physico-chemical properties. Acta Biomaterialia 5 (2009) 2169-2177.

.

References

BI MATERIALS

WPŁYW NANOCZĄSTEK NA WŁAŚCIWOŚCI **FIZYKOCHEMICZNE POWIERZCHNI MATERIAŁU**

E. SOŁTYSIAK, M. BŁAŻEWICZ

KATEDRA BIOMATERIAŁÓW, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ I CERAMIKI, AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA AL. MICKIEWICZA 30, 30-059 KRAKÓW

Streszczenie

Topografia i energia powierzchniowa to parametry w znaczący sposób wpływające na biozgodność materiału. Przedmiotem pracy są nanokompozyty polimerowe otrzymane w wyniku wprowadzenia do polilaktydu nanocząstek montmorylonitu (MMT). Przedstawiono wyniki badań powierzchni (SEM, AFM, EDS) oraz scharakteryzowano materiały w zakresie energii powierzchniowej i jej składowych. W pracy wykazano, że dodatek nanocząstek ceramicznych do resorbowalnej matrycy polimerowej to skuteczna droga modyfikacji parametrów powierzchni materiału, istotnych z punktu widzenia właściwości biologicznych.

Słowa kluczowe: nanokompozyty polimerowe, nanocząstki, właściwości powierzchni

[Inżynieria Biomateriałów, 92, (2010), 30-35]

Wprowadzenie

Medycyna regeneracyjna to dziedzina, w coraz większym stopniu, zainteresowana materiałami o specyficznych właściwościach powierzchniowych, sprzyjających adhezji komórek i funkcjonalizacji biologicznej. W ostatnich latach pojawiło się wiele doniesień o wpływie parametrów powierzchni na adhezję komórek, a przez to także na biozgodność materiału. Energia powierzchniowa, topografia i elastyczność powierzchni wpływają bezpośrednio na dwa ważne zjawiska w interakcji komórka-materiał: adsorpcję białek i adhezję komórek do powierzchni [1-2]. Wiadomo na przykład, że adhezja osteoblastów na materiałach zależy przede wszystkim od takich parametrów powierzchni materiałów, jak: budowa chemiczna powierzchni, topografia lub energia powierzchniowa. Komórki w kontakcie z materiałem przyłączają się do jego powierzchni, adherują i następnie namnażają się. Sposób adhezji wpływa na późniejszą morfologię komórek i ich zdolność do proliferacji i różnicowania [3-5].

Adhezja komórek kostnych (osteoblasty) zależy od topografii powierzchni materiału implantacyjnego. Literatura podaje, że na gładkich powierzchniach komórki kostne adherują losowo, nie osiągając maksymalnego rozpłaszczenia. Nierówności o wielkości poniżej 0,5 µm są przez osteoblasty praktycznie "niezauważalne", natomiast topografia w skali nanometrycznej stanowi czynnik istotnie poprawiający adhezję komórek do powierzchni [6].

Tkanka kostna pod względem zarówno budowy jak i składu jest nanokompozytem na bazie kolagenu, w którym znajdują się nanokryształy hydroksyapatytu [7]. Ten fakt sprawił, że w projektowaniu materiałów (skaffoldów) do leczenia ubytków tkanki kostnej, zwrócono uwagę na nanokompozyty, czyli materiały polimerowe, modyfikowane nanocząstkami ceramicznymi. Nanokompozyty polimerowe zawierające hydroksyapatyt (kolagen/HAp, PLA/kolagen/

INFLUENCE OF NANOPARTICLES ON PHYSICAL AND CHEMICAL SURFACE MATERIAL PROPERTIES

E. SOŁTYSIAK, M. BŁAŻEWICZ

DEPARTMENT OF BIOMATERIALS, FACULTY OF MATERIALS SCIENCE AND CERAMICS, AGH UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY A. MICKIEWICZA 30 AVE., 30-059 KRAKOW, POLAND

Abstract

Topography and surface free energy are the parameters significantly influencing biocompatibility of the material. The main objective of this work was to obtain polymer nanocomposites by the addition of nanoparticles of montmorillonite (MMT) to a polycaprolactone matrix. The results of the surface examination were presented (SEM, AFM, EDS). The material surface energy and its components were studied. In the study it was showed that the addition of ceramic nanoparticles to a resorbable polymer matrix is an effective way to modify the parameters of the material surface in terms of the biological properties.

Keywords: polymer nanocomposites, nanoparticles, surface properties

[Engineering of Biomaterials, 92, (2010), 30-35]

Introduction

Regenerative medicine for the treatment of bone defects requires new innovative materials, which are characterized by specific surface properties, favorable cell adhesion and biological functionalization. In recent years, there were many reports on the impact of surface characteristics on the cell adhesion, and thus also on biocompatibility of the material. Surface energy, surface topography and flexibility directly influence two important phenomena in the cell-material interactions: proteins adsorption and cell adhesion to the surface [1-2]. Osteoblast adhesion on materials depends primarily on the surface parameters such as: surface chemistry, surface topography or surface energy. Cells in contact with a material surface at first attach, adhere and spread. The quality of adhesion influences the subsequent morphology of cells and their capacity for proliferation and differentiation [3-5]

Bone cells (osteoblasts) adhesion depends on the surface topography of implant materials. According to literature bone cells adhere at random on smooth surfaces, without reaching the maximum of spreading. The surface inregularities of less than 0.5 µm are by osteoblasts virtually "invisible" while in the nanometric scale topography is a factor significantly improving the adhesion of cells to the surface [6].

The bone tissue in terms of both structure and composition is a collagen-based nanocomposite, in which there are hydroxyapatite nano-crystals [7]. This fact caused that in the design of materials (scaffolds) for the treatment of bone defects more attention is placed on the nanocomposites, i.e. polymer materials modified with ceramic nanoparticles. Polymer nanocomposites containing hydroxyapatite (collagen/HAp, PLA/collagen/HAp, alginates/collagen/ HAp, chitosan/HAp, gelatin/HAp, PCL/HAp, PLA/HAp) HAp, alginiany/kolagen/HAp, chitozan/HAp, żelatyna/HAp, PCL/HAp, PLA/HAp) są aktualnie przedmiotem licznych opracowań, które jednoznacznie wskazują na wysoki potencjał tej grupy tworzyw do regeneracji tkanki kostnej [8-12].

Niemniej jednak, jak wynika z literatury, nie tylko nanohydroksyapatyt przydatny może być w zastosowaniu do modyfikacji polimerów przeznaczonych dla zastosowań medycznych. Znany z zastosowań w licznych tworzywach polimerowych montmorylonit, dzięki swoim właściwościom może być atrakcyjnym materiałem, służącym do wytwarzania nanokompozytów dla zastosowań medycznych. Nanomontmorylonit modyfikuje matrycę polimerową podnosząc jej wytrzymałość i sztywność oraz wpływa na szereg innych właściwości korzystnych dla zastosowań medycznych. Z literatury wynika, że montmorylonit może wpływać na bakteriostyczność tworzywa polimerowego, może być również składnikiem, przy pomocy którego wpływać można na czas i kinetykę rozpadu matryc resorbowalnych. Można przypuszczać, że nie bez znaczenia dla zastosowań medycznych jest również zjawisko interkalacji, któremu z łatwością poddawać można krzemiany warstwowe, wprowadzając pomiędzy pakiety substancje organiczne (biomolekuły, leki).

Celem pracy było zbadanie wpływu nanomontmorylonitu na topografię i energię powierzchniową biozgodnego, resorbowalnego polimeru.

Materiały i metody

Do przygotowania próbek kompozytów użyto poli-εkaprolaktonu firmy Sigma-Aldrich (masa cząsteczkowa Mn 65000; temp. topnienia 60°C; polidyspersja Mw/Mn <2). Granule polimeru rozpuszczono w dichlorometanie (POCH) w stężeniu 10% wag. Jako modyfikatora PCL użyto montmorylonitu firmy Sigma-Aldrich (nazwa handlowa MMT K-10; średnia wielkość cząstki DLS 80-100 nm; powierzchnia 250 m²/g; pH 3-4).

Nanokompozyty polimerowe o zawartości 0,5% wag. nanododatku zostały przygotowane przy użyciu metody rozpuszczalnikowej. Sporządzono również próbkę polikaprolaktonu bez dodatku montmorylonitu w celu porównawczym.

Pierwszym etapem przygotowania próbek była dyspersja nanoproszku (MMT) w dichlorometanie poprzez mieszanie zawiesiny przy użyciu sonikatora ultradźwiękowego. W kolejnym etapie zawiesina montmorylonitu była łączona z 10% wag. roztworem polikaprolaktonu w dichlorometanie i mieszana przez 24 godziny przy użyciu mieszadła magnetycznego. Po tym czasie zawiesina była ponownie homogenizowana przy użyciu sonikatora ultradźwiękowego. Przygotowane w ten sposób mieszaniny zostały odlane na szklane szalki Petriego w formie cienkich folii. Suszenie przeprowadzono w dwóch etapach: 24 godziny pod digestorium pod ciśnieniem atmosferycznym, a następnie przez 48 godzin w suszarce próżniowej.

Powierzchnię otrzymanych próbek obserwowano przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (JEOL JSM-5400). Dokonano analizy powierzchni korzystając z przystawki do rentgenowskiej analizy chemicznej w mikroobszarach (EDS). Dodatkowo wykonano badania powierzchni próbki materiału, modyfikowanego montmorylonitem, przy użyciu mikroskopu sił atomowych (Explorer, Veeco, USA).

Chropowatość próbek zbadano przy użyciu profilometru T1000 firmy HOMMELWERKE. Materiały w kształcie pasków o wymiarach 1x1,5 cm umieszczano na stoliku profilometru i powtarzano pomiar 10-krotnie. Z otrzymanych danych zostały obliczone wartości średnie i odchylenia standardowe wartości średniej.

Swobodną energię powierzchniową określono przy pomocy analizy matematycznej wyników bezpośrednich pomiarów kąta zwilżania dla wody (UHQ) i dijodometanu. are currently the subject of numerous studies, which clearly show the high potential of this group of materials to regenerate bone tissue [8-12].

However, as it is known from the literature, not only nanohydroxyapatite may be useful in modification of polymers intended for medical purposes. Known for its numerous applications in polymer plastics montmorillonite due to its characteristics may be an attractive material that is used to produce nanocomposites for medical applications. Nanomontmorillonite modifies the polymer matrix, increasing its strength and stiffness and affects a number of other properties useful for medical applications. The literature shows that montmorillonite may affect bacteriostatic characteristics of polymer matrix, may also be a component influencing the time and decay kinetics of resorbable matrix. One may assume that for medical applications is also the phenomenon of intercalation, which can be easily subjected to layer silicates, introducing organic substances (bio-molecules, drugs) between the packages.

The aim of this study was to examine the influence of added nanomontmorillonite on the topography and surface energy of biocompatible, resorbable polymer.

Materials and methods

Poly- ε -caprolactone delivered by Sigma-Aldrich (molecular mass Mn 65000; melting temp. 60°C; polydispersion Mw/Mn <2) was used for preparation of the composites. Granules of the polymer were dissolved in dichloromethane (POCH) at a concentration of 10 wt%. Montmorillonite powder delivered by Sigma-Aldrich was used as a modifier of PCL (trade name K-10 MMT, the average DLS particle size 80-100 nm, surface 250 m²/g, pH 3-4).

Polymer nanocomposites with 0.5 wt% content of ceramic powder were prepared using solvent evaporation method. One sample without montmorillonite content was prepared as the reference material.

The first step in sample preparation was the dispersion of montmorillonite nanopowder in dichloromethane by stirring the suspension using an ultrasonic homogenizer. In the next step the montmorillonite suspension was mixed with 10% solution of PCL in dichloromethane and stirred for 24 hours with the use of magnetic stirrer. Then the solution was homogenized with the use of ultrasonic homogenizer. Produced mixtures were poured onto Petri dishes to form thin foils. Solvent was removed during two-step process: 24 hours drying in air and 48 hours in a vacuum drier.

The surface of the obtained samples was observed using a Scanning Electron Microscope (JEOL JSM-5400). The analysis of the surface has been made using the snap to the X-ray in chemical analysis (EDS). The sample surface was also observed using the Atomic Force Microscope (Explorer, Veeco, USA).

The roughness of each sample was measured using HOMMELWERKE profilometer (model T1000). The materials in the form of strips with dimensions of 1x1.5 cm were placed on the table. Ten measurements were made for each sample. Mean values and standard deviations of the mean were calculated.

Surface free energy was calculated by mathematical analysis of the results of contact angle direct measurements for water (UHQ) and diiodomethane. Owens-Wendt method of dispersive and polar components was used to calculate the surface energy of modified and unmodified PCL surface.

The contact angle was measured using DSA 10 Mk 2 Kruss apparatus at room temperature. As the measuring liquid ultra-high purity water has been used (UHQ). Ten measurements were made for each sample. From the resulting data mean values and standard deviations were calculated.

BI MATERIALS

Zastosowano metodę składowych dyspersyjnej i polarnej
 Owena-Wendta. Pomiary kąta zwilżania próbek zostały wykonane za pomocą aparatu DSA 10 Kruss w temperaturze pokojowej. Jako cieczy pomiarowej użyto wody o ultra-wysokiej czystości (UHQ). Wykonano 10 pomiarów dla każdej próbki. Z otrzymanych danych zostały obliczone wartości średnie i odchylenia standardowe wartości średniej.

Wyniki i dyskusja

Badania mikrostruktury niemodyfikowanego polimeru oraz materiału nanokompozytowego przeprowadzono przy użyciu mikroskopu skaningowego. Wyniki przedstawiono na RYS. 1 i 2. Powierzchnia niemodyfikowanego polikaprolaktonu kontaktująca się z powietrzem ma obraz charakterystyczny dla tego polimeru, na który składają się sferolity oraz niewielkie pory pomiędzy nimi, natomiast powierzchnia kontaktująca się z szalką jest znacznie gładsza i nie posiada charakterystycznej dla PCL tekstury. W przypadku nanokompozytu sytuacja jest odmienna, znacznie gładsza jest powierzchnia kontaktująca się z powietrzem, natomiast pory dostrzec można na powierzchni "od szalki". Analizę chemiczną powierzchni badanych materiałów wykonano przy użyciu przystawki SEM-EDS. Wyniki przedstawiono na RYS. 3 i 4. Powierzchnia niemodyfikowanego polimeru nie zawiera krzemu, podobnie jak powierzchnia modyfikowanego materiału, kontaktująca się z szalką. Natomiast na powierzchni PCL z dodatkiem 0,5% wag. MMT, kontaktującej się z powietrzem występują niewielkie ilości krzemu, o czym świadczą słabe pasma w widmach EDS.



RYS. 1. Obraz mikroskopowy powierzchni PCL w kontakcie z powietrzem - A, w kontakcie z powierzchnią szalki Petriego - B.

FIG. 1. Microscopic picture of the PCL film surface in contact with air - A, in contact with the Petri dish surface - B

Results and Discussions

Microstructure investigations of unmodified polymer and nanocomposite material were performed using Scanning Electron Microscopy. The results are shown in FIGS. 1 and 2. Polycaprolactone unmodified surface contacting with the air is characteristic for this polymer; it consists of spherolites and small size pores between them. The area contacting with the Petri dish is much smoother and has no texture characteristic of the PCL. In the case of nanocomposite the situation is different; much smoother surface is in contact with air, whereas the pores can be seen on the surface "of the dish." Results of chemical analysis are shown in FIGS. 3 and 4. Neither unmodified polymer surface nor modified material surface contacting with the dish do not contain silicon. However, on the surface of the PCL with 0.5 wt% MMT "from the air" there are small amounts of silicon revealed by the weak band in the spectra obtained from EDS.

The surface topography of MMT modified material, in contact with air was made using Atomic Force Microscope (FIG. 5). AFM results are difficult to be unequivocally interpreted, although it cannot be excluded that particularly the surface in contact with air reveals the presence of MMT plates.

The results of roughness are presented in FIGS. 6 and 7. The roughness measurements also show that the unmodified polymer surface in contact with air is more rough than the surface of the polymer with nanomontmorillonite.



RYS. 2. Obraz mikroskopowy powierzchni nanokompozytu (PCL/0,5% wag. MMT), w kontakcie z powietrzem - A, w kontakcie z powierzchnią szalki Petriego - B.

FIG. 2. Microscopic picture of surface nanocomposite (PCL/0.5 wt% MMT), in contact with air - A, in contact with the Petri dish surface - B.



RYS. 3. Analiza EDS - powierzchnia polikaprolaktonu bez nanokomponentu. FIG. 3. EDS analysis - the surface of pure PCL without nanocomponent.



RYS. 5. Powierzchnia nanokompozytu (PCL/0,5% wag. MMT), od strony szalki Petriego - A, w kontakcie z powietrzem - B. (Mikroskop sił atomowych). FIG. 5. Nanocomposite surface (PCL/0.5 wt% MMT), in contact with the Petri dish surface - A, in contact with air - B. (Atomic force microscopy).



RYS. 4. Analiza EDS - powierzchnia nanokompozytu (PCL/0,5% wag. MMT), w kontakcie z powietrzem - A, w kontakcie z szalką Petriego - B. FIG. 4. EDS analysis of the nanocomposite surface (PCL/0.5 wt% MMT), in contact with air - A, in contact with the Petri dish surface - B.



RYS. 6. Chropowatość powierzchni polikaprolaktonu i nanokompozytu. Diagram średnich arytmetycznych odchylenia profilu.

FIG. 6. Roughness of PCL and nanocomposite surfaces. Diagram of the arithmetic average deviation of the profile.



RYS. 7. Chropowatość powierzchni polikaprolaktonu i nanokompozytu. Diagram maksymalnych wysokości pomiędzy najwyższym szczytem, a najniższą doliną.

FIG. 7. Roughness of PCL and nanocomposite surface. Diagram of the maximum heights between the highest peak and lowest valley.



RYS. 8. Zwilżalność powierzchni PCL i nanokompozytu. Diagram wartości kąta zwilżania. FIG. 8. Wettability of PCL and nanocomposite surfaces. Diagram of contact angle values.

Obrazy powierzchni materiału modyfikowanego MMT kontaktujacej sie z powietrzem wykonane przy użyciu mikroskopu sił atomowych przedstawiono na RYS. 5. Wyniki AFM są trudne do jednoznacznej interpretacji, jednakże nie można wykluczyć, że na powierzchni "od strony powietrza" widoczne są nanopłytki MMT.

Wyniki badań chropowatości przedstawiono na wykresach (RYS. 6 i 7). Z pomiarów chropowatości wynika również, że powierzchnia niemodyfikowanego polimeru kontaktująca się z powietrzem jest bardziej chropowata, niż powierzchnia polimeru z dodatkiem nanomontmorylonitu. Wartość parametru R_a po modyfikacji matrycy polimerowej zmniejszyła się około 9-krotnie, zaś wartość parametru R_t zmalała około 4-krotnie. W przypadku powierzchni kontaktującej się z szalką, chropowatość folii, po modyfikacji nanododatkiem nieznacznie wzrasta. Wartości parametrów R_a i R_t wzrosły o około 30%.

Na wykresie (RYS. 8) zebrano wyniki pomiarów kąta zwilżania powierzchni próbek przez wodę. Z pomiarów wynika, że wprowadzenie do matrycy polimerowej nanocząstek montmorylonitu ma stosunkowo niewielki wpływ na kąt zwilżania powierzchni badanych materiałów. Wartość kąta zwilżania dla czystego PCL wynosi ok. 83°. W przypadku powierzchni próbek PCL modyfikowanego MMT kontaktującej się z powietrzem oraz z szalką Petriego różnice zawierają się w zakresie od 5-8°.



RYS. 9. Całkowita energia powierzchniowa. (PCL i nanokompozyt).

FIG. 9. Diagram of the total surface energy (PCL and their nanocomposite).



RYS. 10. Energia powierzchniowa - składowa dyspersyjna. (PCL i nankompozyt). FIG. 10. Diagram of dispersive component of surface energy. (PCL and their nanocomposite).



RYS. 11. Energia powierzchniowa - składowa polarna. (PCL i nanokompozyt).

FIG. 11. Diagram of the polar component of surface energy. (PCL and their nanocomposite).

R_a parameter value after the modification of polymer matrix decreased approximately 9 times, while the value of the parameter Rt decreased approximately 4 times. In the case of surfaces in contact with a dish, film roughness after nanoadditive modification slightly increases. The values of the parameters R_a and R_t increased by approximately 30%.

In the graph (FIG. 8) there are summarized measurements of the contact angle of the sample surface by water. The measurements suggest that the introduction of MMT nanoparticles to the polymer matrix has a relatively minor impact on surface contact angle of the tested materials. Value of contact angle for pure PCL is approximately 83°. In the case of MMT modified PCL surfaces (contact with air and with the dish) the contact angle increases by about 5-8°.



Wyniki pomiarów energii powierzchniowej przedstawiono na wykresach (RYS. 9-11). Energia powierzchniowa nanokompozytu charakteryzuje się zarówno od strony szalki, jak i powietrza, nieco wyższą składową dyspersyjną i niższą składową polarną w porównaniu z niemodyfikowanym polimerem.

Wnioski

Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że powierzchnia nanokompozytu różni się od powierzchni czystego polimeru. Zmiany dotyczą, w przeważającej mierze, topografii powierzchni. Z badań wynika, że powierzchnia nanokompozytu jest istotnie gładsza od polimeru oraz pojawiają się na niej najprawdopodobniej nanocząstki montmorylonitu, nadając jej charakterystyczną nanotopografię. Pojawienie się nanoczastek na powierzchni materiału jest zapewne efektem oddziaływań pomiędzy nanododatkiem a łańcuchami polimeru. Oddziaływania pomiędzy nanocząstkami a matrycą polimerową z jednej strony wyraźnie ograniczają wielkości sferolitów (nukleacja na nanocząstkach), z drugiej sprawiają, że pewna ich ilość zostaje wypchnięta na powierzchnię nanokompozytu.

Kontrolowana modyfikacja nanocząstkami biozgodnych matryc polimerowych może być skuteczną drogą do sterowania właściwościami biologicznymi materiałów przeznaczonych do regeneracji tkanek, bowiem zarówno nanotopografia, jak i wzajemny stosunek dwóch składowych energii powierzchniowej, to parametry mające zasadniczy wpływ na adsorpcję białek, jak i adhezję komórek.

Surface energy measurement results are shown in the graphs (FIGS. 9-11). Nanocomposite surface energy of both the dish and the air sides is characterized by a slightly higher dispersion and lower polar components in comparison with unmodified polymer.

Conclusions

The results obtained in this work indicate that the surface of nanocomposite undergoes significant changes compared with pure polymer. The changes relate mainly to surface topography (nanotopography) and surface energy components. The study shows that on the material surface montmorillonite nanoparticles appear, resulting in a characteristic nanotopography. The appearance of nanoparticles on the surface of the material is probably the result of the interaction between the polymer chains and nanoadditive. Interaction between nanoparticles and polymer matrix on the one hand clearly limits the tendency of the polymer to form spherulites, the other causes, that some nanoparticles are pushed out of its surface. Controlled modification of the biocompatible polymer matrices using nanoparticles can be an effective way to control the biological properties of materials for tissue regeneration, because both nanotopography and size of the two components of surface energy, have a significant impact on protein adsorption and cell adhesion.

Piśmiennictwo

[1] M.S.Lorda, M.Foss, F.Besenbacher, Influence of nanoscale surface topography on protein adsorption and cellular response, Nano Today 5 (2010) 66-78.

[2] E.A.dos Santos, M.Farina, G.A.Soares, K.Anselme, Surface energy of hydroxyapatite and b-tricalciumphosphate ceramics driving serum protein adsorption and osteoblast adhesion, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 19 (2008) 2307-2316.

[3] K.Anselme, Osteoblast adhesion on biomaterials, Biomaterials 21 (2000) 667-681.

[4] Zuwei Ma, Zhengwei Mao, Changyou Gao, Surface modification and property analysis of biomedical polymers used for tissue engineering, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 60 (2007) 137-157

[5] K.Anselme, B.Noël, P.Hardouin, Human osteoblast adhesion on titanium alloy, stainless steel, glass and plastic substrates with same surface topography, Journal of Materials Science: Materials in Medicine 10 (1999) 815-819.

[6] E.Stodolak, Badania nad modyfikacją powierzchniową i wpływem włókien na materiał polimerowy i odpowiedź komórkową, praca doktorska, AGH 2006/ Research on surface modification and the influence of fibers on the polymer material and the cellular response, Ph.D. dissertation, AGH 2006.

References

[7] Murugan R., Ramakrishna S., Development of nanocomposites for bone grafting", Composites Science and Technology, 65 (2005) 2385-2406

[8] G.Wei, P.X.Ma, "Structure and properties of nano-hydroxyapatite/ poly-mercomposite scaffolds for bone tissue engineering, Biomaterials 25 (2004) 4749-4757.

[9] M.C.Chang, T.Ikoma, M.Kikuchi, J.Tanaka, Preparation of a porous hydroxyapatite/collagen nanocomposite using glutar aldehyde as across-linkage agent, Journal of Materials Science Letters 20 (13) (2001).

[10] B.Sreedhar, Y.Aparna, M.Sairam, N.Hebalkar, Preparation and characterization of HAp/carboxymethylchitosan nanocomposites, Journal of Applied Polymer Science 105 (2007) 928-934

[11] H.J.Lee, S.E.Kim, H.W.Choi, C.W.Kim, K.J.Kim, S.C.Lee, The effect of surface-modified nano-hydroxyapatite on biocompatibility of poly(e-caprolactone)/hydroxyapatite nanocomposites, European Polymer Journal 43 (2007) 1602-1608. [12] M.C.Chang, C.Ko, W.H.Douglas, Preparation of hydroxyapatite-

gelatin nanocomposite, Biomaterials 24 (2008) 234-765.

STUDIA PODYPLOMOWE

Biomateriały – Materiały dla Medycyny

	Organizator:	Adres:
	Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Katedra Biomateriałów	30-059 Kraków, Al. Mickiewicza 30 Pawilon A3, p. 108 lub 107 tel. 12 617 44 48, 12 617 34 41; fax. 12 617 33 71
◍┉╜	Kierownik:	email: epamula@agh.edu.pl stodolak@agh.edu.pl
AGH	Dr hab. inż. Elżbieta Pamuła	http://www.agh.edu.pl/pl/studia-w-agh/ studia-podyplomowe/biomaterialy- materialy-dla-medycyny.html

Charakterystyka:

Tematyka prezentowana w trakcie zajęć obejmuje przegląd wszystkich grup materiałów dla zastosowań medycznych: metalicznych, ceramicznych, polimerowych, węglowych i kompozytowych. Studenci zapoznają się z metodami projektowania i wytwarzania biomateriałów a następnie możliwościami analizy ich właściwości mechanicznych, właściwości fizykochemicznych (laboratoria z metod badań: elektronowa mikroskopia skaningowa, mikroskopia sił atomowych, spektroskopia w podczerwieni, badania energii powierzchniowej i zwilżalności) i właściwości biologicznych (badania: in vitro i in vivo). Omawiane są regulacje prawne i aspekty etyczne związane z badaniami na zwierzętach i badaniami klinicznymi (norma EU ISO 10993). Studenci zapoznają się z najnowszymi osiągnięciami medycyny regeneracyjnej i inżynierii tkankowej.

Sylwetka absolwenta:

Studia adresowane są do absolwentów uczelni technicznych (inżynieria materiałowa, technologia chemiczna), przyrodniczych (chemia, biologia, biotechnologia) a także medycznych, stomatologicznych, farmaceutycznych i weterynaryjnych, pragnących zdobyć, poszerzyć i ugruntować wiedzę z zakresu inżynierii biomateriałów i nowoczesnych materiałów dla medycyny.

Słuchacze zdobywają i/lub pogłębiają wiedzę z zakresu inżynierii biomateriałów. Po zakończeniu studiów wykazują się znajomością budowy, właściwości i sposobu otrzymywania materiałów przeznaczonych dla medycyny. Potrafią analizować wyniki badań i przekładać je na zachowanie się biomateriału w warunkach żywego organizmu. Ponadto słuchacze wprowadzani są w zagadnienia dotyczące wymagań normowych, etycznych i prawnych niezbędnych do wprowadzenia nowego materiału na rynek. Ukończenie studiów pozwala na nabycie umiejętności przygotowywania wniosków do Komisji Etycznych i doboru metod badawczych w zakresie analizy biozgodności materiałów.

Zasady naboru:

Termin zgłoszeń: od 1 X 2010 r. do 15 l 2011 r. (liczba miejsc ograniczona - decyduje kolejność zgłoszeń). Wymagane dokumenty: dyplom ukończenia szkoły wyższej. Miejsce zgłoszeń: Kraków, Al. Mickiewicza 30, Pawilon A3, p. 108 lub 107. Osoby przyjmujące zgłoszenia: Dr hab. inż. Elżbieta Pamuła (tel. 12 617 44 48, e-mail: epamula@agh.edu.pl) Dr inż. Ewa Stodolak (tel. 12 617 34 41, e-mail: stodolak@agh.edu.pl)

Czas trwania: 1 semestr od II 2011 r. do VI 2011 r.	Opłaty: 2 000 zł			
Informacie dodatkowe:				

Informacje dodatkowe:

Zajęcia: 7 zjazdów (soboty-niedziele) co 2 tygodnie. Przewidywana liczba godzin: 120. Przewidywana data rozpoczęcia: 26 II 2011.